



HAL
open science

Édifices moléculaires isolés sondés par spectroscopie laser : formation par vaporisation assistée par CO supercritique et dissociation ionique contrôlée par microhydratation

Jean-Xavier Bardaud

► **To cite this version:**

Jean-Xavier Bardaud. Édifices moléculaires isolés sondés par spectroscopie laser : formation par vaporisation assistée par CO supercritique et dissociation ionique contrôlée par microhydratation. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF076 . tel-04850704

HAL Id: tel-04850704

<https://theses.hal.science/tel-04850704v1>

Submitted on 20 Dec 2024

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.

Édifices moléculaires isolés sondés par
spectroscopie laser : formation par
vaporisation assistée par CO₂ supercritique
et dissociation ionique contrôlée par
microhydratation

*Isolated molecular assemblies probed by laser spectroscopy : Formation
via supercritical CO₂-aided vaporization and ion dissociation controlled
by microhydration*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° n°571, sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche à l'**Institut des Sciences Moléculaires
d'Orsay (Université Paris-Saclay, CNRS)** sous la direction d'**Éric Gloaguen**, Directeur
de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 06 décembre 2024, par

Jean-Xavier BARDAUD

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Carine CLAVAGUERA

Directrice de recherche, CNRS, Université Paris-Saclay

Isabelle COMPAGNON

Professeure des universités, Université Claude Bernard

Robert GEORGES

Professeur des universités, Université de Rennes

Héloïse DOSSMANN

Maitresse de conférence, Sorbonne université

Antoine Carof

Maitre de conférence, Université de Lorraine

Présidente

Rapporteure & Examinatrice

Rapporteur & Examineur

Examinatrice

Examineur

Titre : Édifices moléculaires isolés sondés par spectroscopie laser : formation par vaporisation assistée par CO₂ supercritique et dissociation ionique contrôlée par microhydratation

Mots clés : Spectroscopie, vaporisation, agrégats, solvation

Résumé : La spectroscopie laser d'édifices moléculaires en phase gazeuse offre un cadre privilégié pour la caractérisation des interactions structurantes et des mécanismes. Cette thèse présente deux développements dans ce domaine : une nouvelle source de vaporisation de molécules neutres et une méthode originale dédiée au suivi d'une dissociation ionique contrôlée par microhydratation.

La première partie traite du développement d'une source de vaporisation de molécules neutres assistée par CO₂ supercritique pour étudier des analytes en solution. Le principe général repose sur la détente supersonique du mélange ternaire (CO₂ :solvant :analyte). Deux versions ont été construites, et leurs performances ont été caractérisées par spectroscopie IR2P résolue en masse et de photoélectrons du toluène. Pour la première version, les études révèlent la formation d'un aérosol dont la phase particulaire contient majoritairement du toluène entouré de CO₂ et de solvant. La seconde version, grâce à l'ajout d'un canal chauffé à 30 °C a permis la formation de monomères de caféine contre 160 °C pour un four, levant ainsi un premier verrou expérimental. Le refroidissement des monomères reste toutefois à optimiser.

La seconde partie concerne le développement d'une méthodologie spécifique à l'interprétation des spectres IRPD enregistrés sur les agrégats (Ca²⁺, AcO⁻) (H₂O)_{n=8-21} et (Mg²⁺, AcO⁻) (H₂O)_{n=4-17}. Les changements spectroscopiques observés révèlent des modifications structurales supramoléculaires dans la première sphère de coordination du carboxylate. Cette méthodologie, s'appuyant sur des calculs de fréquence par DFT-D au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/TZVPPD*, permet d'interpréter ces modifications et de mettre en évidence le mécanisme séquentiel de la dissociation ionique induite par l'eau pour chaque cation.

Title : Isolated molecular assemblies probed by laser spectroscopy : Formation via supercritical CO₂-aided vaporization and ion dissociation controlled by microhydration

Keywords : Spectroscopy, vaporization, clusters, solvation

Abstract : Laser spectroscopy of gas-phase molecular assemblies provides an exceptional framework for characterizing structuring interactions and mechanisms. This thesis presents two advancements in this field : a novel source for the vaporization of neutral molecules and an original method dedicated to monitoring ion dissociation controlled by microhydration.

The first part addresses the development of a supercritical CO₂-assisted vaporization source for studying analytes in solution. The overarching principle is based on the supersonic expansion of a ternary mixture (CO₂ :solvent :analyte). Two versions have been constructed, and their performance has been characterized using mass-resolved IR2P spectroscopy and photoelectron spectroscopy of toluene. For the first version, studies reveal the formation of an aerosol whose particulate phase predominantly contains toluene surrounded by CO₂ and solvent. The second version, enhanced by the inclusion of a channel heated to 30 °C, facilitated the formation of caffeine monomers, as opposed to the 160 °C required for an oven, thereby overcoming a significant experimental barrier. However, the cooling of the monomers remains to be optimized.

The second part focuses on developing a specific methodology for interpreting IRPD spectra recorded on (Ca²⁺, AcO⁻) (H₂O)_{n=8-21} and (Mg²⁺, AcO⁻) (H₂O)_{n=4-17}. The spectroscopic changes reveal supramolecular structural modifications within the first coordination sphere of the carboxylate. This methodology, supported by DFT-D frequency calculations at the *RI-B97-D3-BJ-abc/TZVPPD* level, enables the interpretation of these modifications and elucidates the sequential mechanism of water-induced ion dissociation for each cation.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Eric Gloaguen, avec qui j'ai eu la chance de partager ces trois années. Ce fut une expérience à la fois scientifiquement et humainement enrichissante. Merci pour l'accompagnement, les conseils et l'autonomie accordée, qui m'ont permis de m'épanouir pleinement durant cette thèse. La grande disponibilité, le soutien indéfectible et les recommandations avisées ont été essentiels pour mener à bien ce travail, en particulier ce manuscrit, dont la qualité repose sans nul doute sur cet encadrement. Merci également pour l'opportunité d'ouverture à l'international apportant une expérience d'une grande richesse. Ce fut un réel plaisir quotidien d'avancer ensemble sur les différents projets de recherche. Cette expérience, dans son ensemble, a permis de mûrir une réflexion personnelle sur mon avenir professionnel m'amenant à vouloir rester dans le monde de la recherche académique.

Je tiens également à remercier très chaleureusement mes deux autres encadrants ponctuels : Marc-André Gaveau et Michel Mons. Merci pour votre présence tout au long de ma thèse, vos précieux apports scientifiques, votre encadrement, votre aide lors de la relecture du manuscrit et la préparation de l'oral. Une pensée particulière pour les anecdotes et les blagues de MAG.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Isabelle Compagnon et Robert Georges pour avoir accepté de rapporter ma thèse, et je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également à Carine Clavaguera, Héloïse Dossmann et Antoine Carof d'avoir accepté d'examiner mon travail et pour les échanges scientifiques enrichissants.

Au cours de ma thèse, j'ai côtoyé deux laboratoires différents. Je tiens, dans un premier temps, à remercier Valérie Brenner et Marc Briant, qui ont été présents lors de mes débuts au LIDYL. Les échanges scientifiques avec eux, ainsi que les anecdotes partagées, ont été particulièrement enrichissants.

Mon arrivée à l'ISMO s'est faite dans les meilleures conditions grâce à l'accueil chaleureux de toute l'équipe SISYPHE, que je tiens à remercier sincèrement. Un merci tout particulier à mes deux co-bureaux, Armel et Étienne. Ce fut un véritable plaisir de partager le bureau avec vous, de prendre nos pauses-café et bien sûr, de décorer cet espace avec des illustrations plus ou moins explicites. Cet accueil n'aurait pas été aussi

agréable sans celui de la team PHEONIX. J'y ai rencontré des amis avec qui j'ai partagé des moments inoubliables, notamment lors de sacrées soirées. Merci à tous d'avoir facilité mon intégration. Un merci spécial à Daniella, avec qui j'ai partagé les moments ardu de la rédaction, et à Laurent pour nos nombreuses échanges amicaux, en particulier lors de nos discussions dans la descente de la rue de la colline.

De plus, La réussite de mon travail de thèse n'aurait pas pu être possible sans le concours des différentes plateformes techniques de l'ISMO, et tout particulièrement l'atelier de mécanique, qui m'a énormément aidé. Un grand merci à eux.

Je remercie aussi l'équipe de l'ANR Vapobio pour les moments de partage scientifique, et tout particulièrement l'équipe de la ligne DESIRS à SOLEIL, qui m'a chaleureusement accueilli pour développer le projet avec eux. Un merci spécial à Deb pour nos échanges scientifiques et amicaux.

Un sincère remerciement à mes collaborateurs du Japon. Merci à Masaaki Fujii, Shun-ichi Ishiuchi, Kesuke Hirata et leur équipe pour leurs échanges mensuels très fructueux. Un remerciement tout particulier à Masaaki pour nos échanges très sympathiques lors des conférences à Urbana-Champaign et à Tokamachi. Et merci de m'avoir proposé de participer à l'ACS, une expérience inoubliable au Japon, qui m'a laissé une seule envie : y retourner.

Une part importante de ma thèse fut l'enseignement à l'ENS Paris-Saclay, un moment que j'ai vraiment adoré. Je remercie tout particulièrement Laure-Lise et Arnaud pour m'avoir fait confiance durant ces trois années. Merci aussi pour les discussions toujours passionnantes que nous avons eues ensemble. Un grand merci également à Corentin, Léa et Julien, qui ont toujours été super accueillants.

Je reconnais aussi la chance d'avoir eu tous mes amis autour de moi tout au long de cette thèse. Je pense à mes amis les plus anciens, ceux du lycée, qui ont toujours été là pour moi depuis plus de dix ans. C'est toujours un plaisir de se retrouver à Limoges ou quand vous venez à Paris. Merci pour ce soutien indéfectible. Merci également à mes amis de classe prépa, maintenant à Paris, avec qui je passe de très bons moments, comme un fameux time tripper. Un merci tout particulier à Coco, qui a toujours été là pour moi. Merci aussi à mes amis de l'ENS Cachan/Paris-Saclay, notamment ceux que j'ai rencontrés grâce au BDE, en particulier Marion, Maza et Leela, mes claudettes, ainsi qu'à mes camarades des promos de chimie et de physique, notamment la team agreg. Un remerciement tout particulier à Damien pour son soutien indéfectible, tous les moments d'amitié pure partagés et d'être toujours là pour moi !

Je souhaiterais aussi remercier une personne toute particulière, arrivée dans la dernière année de ma thèse, et qui a été un soutien indéfectible. Merci, Quentin, d'être là avec moi et de partager des moments merveilleux ensemble.

Enfin, un grand merci à mes parents, toujours présents pour moi, qui m'ont permis d'arriver là où je suis grâce à leur soutien sans faille. Et surtout, merci à mon frère, dont la confiance m'a constamment poussé à avancer.

Table des matières

1	Introduction générale	5
1.1	De la vaporisation à l'analyse spectroscopique d'édifices moléculaires en phase gazeuse	7
1.1.1	Cas des espèces neutres	7
1.1.2	Cas des espèces ioniques	9
1.2	Dépasser les limites techniques et méthodologiques	12
1.2.1	Pour la vaporisation d'espèces neutres	12
1.2.2	Pour l'étude d'ions supramoléculaires	13
	Bibliographie du chapitre 1	14
2-1	Introduction sur la vaporisation de molécules assistée par CO ₂ supercritique .	17
2-1.1	Autour du CO ₂ supercritique	18
2-1.1.1	Notion de CO ₂ supercritique	18
2-1.1.2	Applications du CO ₂ supercritique	20
2-1.2	Applications analytiques du CO ₂ supercritique	24
2-1.2.1	Utilisation du CO ₂ supercritique dans des techniques séparatives : histoire de la chromatographie à fluide supercritique	24
2-1.2.2	Utilisation du CO ₂ supercritique pour la vaporisation d'ions : couplage entre la chromatographie à fluide supercritique et la spectrométrie de masse	27
2-1.2.3	Utilisation de CO ₂ supercritique pour la vaporisation de molécules neutres	32
	Bibliographie du chapitre 2-1	37
2-2	Méthodologie pour la vaporisation de molécules assistée par CO ₂ supercritique	43
2-2.1	Préparation et gestion du mélange ternaire	44
2-2.1.1	Propriétés du CO ₂ supercritique	44
2-2.1.1.1	Le CO ₂ supercritique : un solvant à « géométrie variable »	44
2-2.1.1.2	Propriétés de transport du CO ₂ supercritique	47
2-2.1.1.3	Le CO ₂ : un gaz ou un liquide?	47
2-2.1.2	Description de la chromatographie à fluide supercritique : génération et gestion du CO ₂ supercritique en amont de la vanne pulsée	51
2-2.2	Détente dans le vide grâce à une vanne pulsée	52
2-2.2.1	Détente supersonique d'un gaz	53

2-2.2.2	Détente supersonique d'une phase supercritique	55
2-2.2.3	Mise en œuvre expérimentale de la détente	60
2-2.2.4	Composition du mélange ternaire détendu	61
2-2.3	Spectroscopie laser utilisée pour la caractérisation des espèces formées	62
2-2.3.1	Spectroscopie d'ionisation résonante à deux photons	62
2-2.3.2	Analyses du contour rotationnel	63
2-2.4	Dispositif expérimental	65
2-2.4.1	Laser UV	65
2-2.4.2	Détection des ions formés : double spectromètre de masse à temps de vol	66
2-2.4.3	Synchronisation	67
2-2.4.4	Acquisition	68
2-2.4.5	Montage expérimental complet	68
	Bibliographie du chapitre 2-2	70
2-3	Première version (V1) de la source pulsée pour la vaporisation de molécules neutres assistée par CO ₂ supercritique	73
2-3.1	Description de la première source (V1)	74
2-3.1.1	Ensemencement du fluide supercritique	74
2-3.1.2	Adaptation mécanique : caractéristiques et conformité aux exi- gences techniques	77
2-3.2	Performances de la source	79
2-3.2.1	Corrélation entre les injections et le signal d'ions	80
2-3.2.2	Profil du jet : évolution temporelle des espèces moléculaires dans la détente supersonique	84
2-3.2.3	Spectroscopie et température du jet	84
2-3.2.3.1	Position des monomères froids dans l'impulsion	84
2-3.2.3.2	Analyse quantitative du refroidissement d'une détente de fluide supercritique	86
2-3.3	Analyse de l'aérosol formé par la détente du mélange ternaire	90
2-3.3.1	Spectrométrie de masse des espèces observées au sein du jet	90
2-3.3.2	Caractérisation spectroscopique des agrégats formés dans l'aérosol	92
2-3.3.2.1	Spectroscopie des agrégats	92
2-3.3.2.2	Spectroscopie des différentes espèces par délai vanne-laser croissant	93
2-3.3.3	Conséquences pour cette source	96
2-3.3.3.1	Quantité de molécules froides dans le jet	96
2-3.3.3.2	Et pour les molécules non-volatiles?	97
	Bibliographie du chapitre 2-3	99
2-4	Seconde version de la source pulsée pour la vaporisation de molécules neutres assistée par CO ₂ supercritique	101
2-4.1	Description de la seconde source (V2)	102
2-4.1.1	Ensemencement du CO ₂ supercritique et nouvelles solutions	102
2-4.1.2	Idée générale de la source V2	103
2-4.1.3	Description de la nouvelle adaptation mécanique	105

2-4.2 Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0	107
2-4.2.1 Un défi mécanique	107
2-4.2.2 Étude de l'impulsion formée en sortie du nébuliseur sans canal . .	108
2-4.2.3 Quid des espèces non-volatiles?	112
2-4.2.3.1 Vaporisation de la caféine par désorption laser	112
2-4.2.3.2 Vaporisation de la caféine avec la source V2.0	113
2-4.3 Ajout d'un canal	115
2-4.3.1 Choix pour la conception du canal	115
2-4.3.2 Étude de l'impulsion en sortie du canal à température ambiante .	117
2-4.3.3 Effet de chauffage du canal	119
2-4.4 Et si on améliorait le refroidissement?	122
2-4.4.1 Idée principale	122
2-4.4.2 Formation d'un jet pulsé avec la gaine du nébuliseur sans canal . .	123
2-4.4.3 Utilisation du gaz de gaine dans le canal	126
2-4.4.3.1 Avec une molécule volatile : le toluène	127
2-4.4.3.2 Avec la caféine	128
2-4.5 En route vers V3	129
2-4.5.1 Un nébuliseur différent	129
Bibliographie du chapitre 2-4	132
2-5 Conclusion et perspectives sur la vaporisation de molécules neutres assistée par CO ₂ supercritique	135
2-5.1 Bilan sur les versions 1 et 2	135
2-5.2 Perspectives de cette étude	137
2-5.2.1 Amélioration de la source de vaporisation : vers V3	137
2-5.2.2 Ajout de la spectroscopie infrarouge	138
2-5.2.3 Analyse de mélange complexe	139
Bibliographie du chapitre 2-5	140
3-1 Introduction sur l'étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium	141
3-1.1 Paires d'ions : de la notion à la définition	142
3-1.1.1 Mise en évidence expérimentale	142
3-1.1.2 Évolution historique de l'appariement ionique	144
3-1.2 Étude de l'appariement ionique en solution	147
3-1.2.1 Théorie de Collins : les ions kosmotropes et chaotropes	147
3-1.2.2 Apport des analyses spectroscopiques de l'appariement ionique en solution	149
3-1.3 Étude de l'appariement ionique en phase gaz	152
3-1.3.1 Analyses spectroscopiques des paires d'ions isolées	152
3-1.3.2 Cas particuliers de la microsolvatation de paires d'ions	154
Bibliographie du chapitre 3-1	158
3-2 Méthodologie pour l'étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium	165
3-2.1 Méthode expérimentale employée pour la caractérisation structurale des paires d'ions chargées isolées	166

3-2.1.1	La spectroscopie photodissociation infrarouge - <i>infrared photon dissociation</i> (IRPD)	166
3-2.1.2	Dispositif expérimental	167
3-2.1.3	Mise en œuvre expérimentale	168
3-2.2	Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées	169
3-2.2.1	Méthodologie générale des calculs	169
3-2.2.2	Description du niveau de calcul utilisé	171
3-2.2.3	Ensemble des structures initiales et optimisation de géométrie	172
3-2.2.4	Enthalpie libre des structures optimisées	172
3-2.2.5	Calcul des fréquences des structures optimisées	173
3-2.2.6	Calcul de la fréquence moyenne pondérée par l'énergie pour chaque famille	174
3-2.3	Méthodologie pour la comparaison entre les fréquences expérimentales et celles calculées	176
	Bibliographie du chapitre 3-2	177
3-3	Étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium	179
3-3.1	Systèmes étudiés : Quoi et Comment?	180
3-3.2	Spectroscopie vibrationnelle de l'acétate de calcium et de magnésium microhydratés	183
3-3.2.1	Spectres infrarouges expérimentaux et évolution spectroscopique	183
3-3.2.2	Analyse par chimie numérique	187
3-3.2.2.1	Nomenclature en fonction du type d'appariement du carboxylate	188
3-3.2.2.2	Enthalpies libres et fréquences de vibrations des différentes familles suivant la taille des agrégats	188
3-3.3	Attribution et conséquences	192
3-3.3.1	Méthodologie pour l'attribution des transitions spectroscopiques	192
3-3.3.2	Attribution pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_n$: vers un mécanisme de dissociation induit par l'eau	194
3-3.3.2.1	Attribution structurale des ensembles A, B, C et D	194
3-3.3.2.2	Rationalisation de l'évolution spectroscopique de la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$	196
3-3.3.2.3	Mécanisme de dissociation de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^{-})$ induit par l'eau	197
3-3.3.3	Attribution pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$	198
	Bibliographie du chapitre 3-3	201
3-4	Conclusion et perspectives sur l'étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium	203
3-4.1	Bilan sur la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium	203
3-4.2	Perspectives de cette étude	204
3-4.2.1	Modifications expérimentales	204
3-4.2.2	Vers de nouveaux systèmes	205
	Bibliographie du chapitre 3-4	206

Annexe A : Ajustement de la bande de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour les spectres IR de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$	209
Annexe B : Résultats des calculs de fréquences pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14,18}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$	221
Annexe C : Table des figures et listes des tableaux	233
Table des figures	233
Liste des tableaux	238
Productions scientifiques	241

Liste des acronymes

- APCI** ionisation chimique à pression atmosphérique - *atmospheric pressure chemical ionization*. 9, 10, 28, 29, 30, 31, 104, 234
- APPI** photo-ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure photoionization*. 9, 10, 28, 29, 31, 104, 105, 107, 136, 234
- CI** ionisation chimique - *chemical ionization*. 28
- CIP** paire d'ions de contact - *contact ion pair*. 146, 148, 150, 151, 154, 155, 156, 157, 182
- CIP-m** CIP monodentate. 170, 188, 189, 190, 192, 194, 195, 196, 197, 198, 204, 206
- CIP-b** CIP bidentate. 155, 170, 187, 188, 189, 190, 192, 196, 197, 198, 204, 206
- CL** chromatographie liquide. 26, 139
- CL-SM** chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. 29
- CO_{2sc}** CO₂ supercritique. 13, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 32, 33, 34, 35, 36, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 55, 56, 59, 60, 61, 69, 73, 74, 75, 76, 78, 79, 85, 88, 91, 101, 102, 103, 108, 110, 113, 117, 119, 123, 127, 128, 129, 135, 136, 137, 234, 235
- CO_{2sc-G}** CO₂ supercritique ayant les propriétés d'un gaz. 48, 49, 50, 56, 234
- CO_{2sc-L}** CO₂ supercritique ayant les propriétés d'un liquide. 48, 49, 50, 52, 55, 58, 59, 60, 78, 89, 95, 111, 234
- CPG** chromatographie phase gaz. 24, 26
- CRDS** spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique - *cavity ring down spectroscopy*. 5
- CSC** captage et stockage du dioxyde de carbone. 20
- cSFC** SFC à colonne capillaire ouverte - *capillary column SFC*. 26, 28
- CUC** captage et utilisation du dioxyde de carbone. 20
- DFT** théorie de la fonctionnelle de la densité - *density functional theory*. 153, 171
- DRS** spectroscopie par relaxation diélectrique - *dielectric relaxation spectroscopy*. 146, 149, 150
- DVL** délai vanne-laser. 67, 68, 85, 90, 92, 93, 94, 97, 114, 119, 121, 126, 127, 128, 130, 235

- DVV délai vanne-vanne. 126, 127, 128
- EFS extraction par fluide supercritique. 20, 21
- EI ionisation par impact électronique - *electron ionization*. 28, 33
- ESI ionisation par électronébuliseur - *electrospray ionization*. 9, 10, 13, 28, 29, 30, 31, 33, 152, 153, 155, 167, 168, 234
- FFS fractionnement par fluide supercritique. 20, 21
- HPLC chromatographie liquide haute performance - *high performance liquid chromatography*. 26
- IPA ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure ionization*. 9, 10, 12, 28, 31, 103, 233
- IR2P ionisation résonante à deux photons. 8, 32, 33, 34, 35, 62, 63, 66, 69, 79, 80, 83, 89, 90, 96, 97, 102, 110, 111, 112, 113, 114, 117, 118, 120, 121, 124, 125, 128, 136, 137, 138, 234, 235
- IRFT spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. 150, 151
- IRMPD dissociation multiphotonique infrarouge - *infrared multiphoton dissociation*. 10, 11, 12, 139, 152, 153, 155, 156, 167, 233
- IRPD photodissociation infrarouge - *infrared photon dissociation*. iv, 10, 11, 13, 139, 152, 155, 156, 165, 166, 167, 168, 169, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 203, 204, 233, 236
- LBTD désorption thermique par laser - *laser-based thermal desorption*. 12
- LIAD désorption acoustique induite par laser - *laser-induced acoustic desorption*. 12
- LIF fluorescence induite par laser - *laser-induced fluorescence*. 8, 32, 34
- MALDI désorption-ionisation laser assistée par matrice - *assisted laser desorption ionization*. 9
- MCP galettes de microcanaux - *microchannel plates*. 67, 68
- pSFC SFC à colonne à garnissage - *packed column SFC*. 26, 32
- PSSG particules issues d'une solution saturée en gaz. 22, 23, 24, 25
- RCP régulateur de contre-pression. 29, 30, 35, 51, 74, 77, 78, 83, 105, 136
- RESS détente rapide de solutions supercritiques - *rapid expansion of supercritical solutions*. 22, 23, 24, 25, 36, 120, 233
- RTA-IRFT spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée. 150
- SAS anti-solvant supercritique - *supercritical anti-solvent*. 22, 23, 25
- SAX spectrométrie d'absorption des rayons X. 150
- SEP surface d'énergie potentielle. 170, 190

- SFC** chromatographie à phase supercritique - *supercritical fluid chromatography*. 13, 17, 20, 24, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 35, 36, 47, 51, 52, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 83, 96, 102, 103, 105, 136, 139, 233, 234, 238
- SFC-JS** SFC couplée à un jet supersonique. 32, 33
- SFC-SM** SFC couplée à la spectrométrie de masse. 28, 29, 30, 31, 33, 36, 139, 234
- SIP** paire d'ions à solvant partagé - *solvent-shared ion pair*. 146, 148, 150, 157, 170, 175, 188, 189, 190, 192, 195, 197, 204, 206, 236
- SM** spectrométrie de masse. 27, 29, 139
- SSIP** paire d'ions séparée par le solvant - *solvent-separated ion pairs*. 145, 150, 155, 157
- TOF** temps de vol - *time-of-flight*. 66
- TOF-MS** spectromètre de masse à temps de vol - *time-of-flight mass spectrometer*. 9, 62, 66, 67, 80, 92, 94, 95, 169
- UHPLC** chromatographie liquide ultra haute performance - *ultra high performance liquid chromatography*. 26

Introduction générale

Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires, notamment dans les édifices supramoléculaires en phase condensée, et plus particulièrement dans les phases liquides comme les solutions, sont difficiles à caractériser par les techniques spectroscopiques en raison de la forte inhomogénéité de l'environnement moléculaire. Pour surmonter ces limitations, des techniques de spectroscopie laser en phase gazeuse ont été développées, permettant d'étudier ces interactions dans des conditions isolées, en éliminant l'élargissement inhomogène des raies spectrales causé par l'environnement. Ce type de spectroscopie à relativement haute résolution a permis d'approfondir la compréhension des interactions non covalentes, qu'elles soient intramoléculaires ou présentes dans des complexes non covalents. Cette approche permet l'analyse de systèmes modèles qui sont cruciaux pour établir un lien entre structure et propriétés, que ce soit pour les systèmes d'intérêt biologique, les matériaux ou encore les espèces microsolvatées.

L'approche générale pour ce type d'expérience, qui permet d'explorer sous différents angles la structure des édifices moléculaires en phase gazeuse, repose sur la combinaison de la spectroscopie d'action infrarouge, de la spectrométrie de masse et des calculs de chimie quantique.

Les composés que l'on souhaite étudier sont souvent à l'état solide à pression et température standards. Hormis quelques cas particuliers, ces analytes solides présentent une pression de vapeur saturante très faible, comme c'est le cas pour les molécules d'intérêt biologique. Ainsi, l'un des défis dans ce type d'approche est la vaporisation des espèces que l'on souhaite sonder.

De plus, en raison de la faible densité moléculaire dans la phase gazeuse, la détection directe de la quantité de lumière absorbée par des analytes vaporisés est souvent hors d'atteinte expérimentalement sauf rares exceptions (la technique *spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique - cavity ring down spectroscopy (CRDS)* (LAMOUREUX, 2015)). Par conséquent, les techniques de mesure de l'absorption traditionnellement utilisées pour la spectroscopie UV-Vis/IR d'analytes en phase solution ne sont pas adaptées à la spectroscopie en phase gazeuse, comme le montre la *figure 1.1*. Il devient donc nécessaire d'employer des techniques spectroscopiques reposant sur la détection d'un phénomène induit par l'absorption de photons sur les espèces sondées. Cette approche, appelée spectroscopie d'action, comprend différentes méthodes selon le domaine spectral et les

espèces étudiées. Elle constitue ainsi une méthode de choix pour mesurer indirectement l'absorption du rayonnement UV et IR par les molécules.

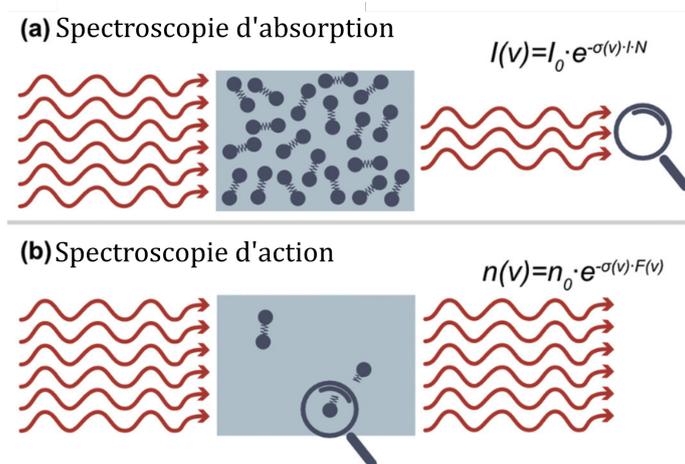


FIGURE 1.1 – Absorption directe vs spectroscopie d'action. a) : Concept de la spectroscopie d'absorption directe (en haut). La loi de Beer-Lambert relie l'intensité de la lumière transmise I à une fréquence spécifique ν à l'intensité de la lumière incidente I_0 , à la section efficace d'absorption σ , à la longueur du chemin optique l et à la densité de particules N . b) Concept de la spectroscopie d'action (en bas). L'équation est dérivée de la loi de Beer-Lambert et relie le nombre d'ions non affectés n à une fréquence spécifique ν au nombre d'ions précurseurs n_0 , à la section efficace d'absorption $\sigma(\nu)$ et à la fluence des photons $F(\nu)$. Adaptée de GREIS et al. (2022)

Pour exploiter pleinement ces techniques spectroscopiques, les molécules ou agrégats une fois introduits en phase gazeuse doivent être refroidis et piégés dans leurs conformations de basse énergie. Selon la nature neutre ou ionique de l'espèce étudiée, ces études structurales se répartissent en deux catégories :

- Les espèces neutres, refroidies par jet moléculaire supersonique, peuvent être analysées de manière sélective au niveau conformationnel grâce aux techniques de photo-ionisation, telles que la spectroscopie laser à double résonance.
- Les espèces ionisées, aisément manipulées et sélectionnées par des techniques de spectrométrie de masse, sont étudiées par des méthodes de photo-dissociation.

Enfin, que l'espèce soit ionique ou neutre, l'utilisation de calculs de chimie quantique est nécessaire pour analyser les données spectroscopiques obtenues. Dans le cadre de la spectroscopie IR, il s'agit le plus souvent de la simulation de spectres vibrationnels harmoniques corrigés et/ou anharmoniques.

Nous allons ainsi brièvement discuter, dans cette introduction générale, des techniques existantes pour vaporiser chacun des deux types de systèmes : ionique ou neutre, ainsi que des techniques de spectroscopie laser qui sont employées.

1.1 De la vaporisation à l'analyse spectroscopique d'édifices moléculaires en phase gazeuse

1.1.1 Cas des espèces neutres

La méthode initialement utilisée pour transférer des molécules neutres en phase gazeuse est le chauffage résistif de l'échantillon solide ou liquide à l'aide d'un four (PANWARIA et DAS, 2021). Cette technique convient aux échantillons purs ayant une pression de vapeur saturante modérée à température ambiante. Ils peuvent alors être légèrement chauffés pour générer une pression de vapeur suffisante pour obtenir un signal suffisant lors des expériences en jet supersonique. Cependant, cette méthode nécessite un chauffage beaucoup plus important pour les espèces peu volatiles. Cela entraîne souvent des problèmes de décomposition thermique pour les espèces thermolabiles, telles que les molécules d'intérêt biologique.

La technique alternative utilisée pour la vaporisation des échantillons non volatils sans fragmentation est la désorption laser. Cette méthode, combinée avec une détente supersonique souvent de gaz noble, ainsi que la sélectivité des techniques de double résonance IR et UV, a ouvert la possibilité de caractériser de nombreux édifices moléculaires neutres isolés (MEIJER et al., 1990; RIJS et OOMENS, 2015). Elle permet la vaporisation de molécules fragiles et non volatiles sans provoquer de fragmentation (LEVIS, 1994; WEINKAUF et al., 2002).

L'échantillon contenant l'analyte est déposé sur ou dans une matrice, telle que le graphite, formant une pastille. Une impulsion laser de quelques nanosecondes, provenant d'un laser dit de désorption, provoque un chauffage rapide et extrême de la matrice. Celle-ci transfère alors son énergie thermique aux analytes, permettant leur vaporisation en phase gazeuse. La matrice avec l'analyte est placée près de l'orifice d'une vanne pulsée pour être injectée dans un jet supersonique, souvent constitué d'un gaz noble, qui refroidit les molécules.

Pour garantir une vaporisation constante et éviter la dégradation d'une seule zone de la matrice, une nouvelle surface de la pastille est exposée à chaque impulsion laser. Cela est rendu possible grâce à un mouvement de translation, de rotation, ou aux deux, de celle-ci. Comme le souligne BAKELS et al. (2020), il existe des variations possibles dans le choix de la matrice (polyéthylène, graphite, etc.), dans la préparation de l'échantillon (dépôt, mélange, compression, etc.), ainsi que dans la forme de la tablette (tige, barre, disque, etc.), mais aussi dans la longueur d'onde et la puissance du laser. Des exemples de dispositifs expérimentaux pour la désorption laser sont montrés dans la [figure 1.2](#).

Pour expliquer pourquoi les molécules se désorbent intactes de la surface et passent en phase gazeuse, il est essentiel de considérer la rapidité du chauffage et du refroidissement dans le cadre de la désorption laser. Les taux de chauffage lors de la désorption laser peuvent varier entre 10^{10} et 10^{12} K · s⁻¹. Cette dynamique extrêmement rapide favorise la vaporisation des molécules sans altération (LEVIS, 1994).

Cette technique permet de vaporiser un large éventail d'analytes, notamment des molécules d'intérêt biologique, allant des acides aminés simples aux peptides (GLOAGUEN et al., 2020; BAKELS et al., 2020), mais aussi des sucres (COCINERO et ÇARÇABAL, 2015),

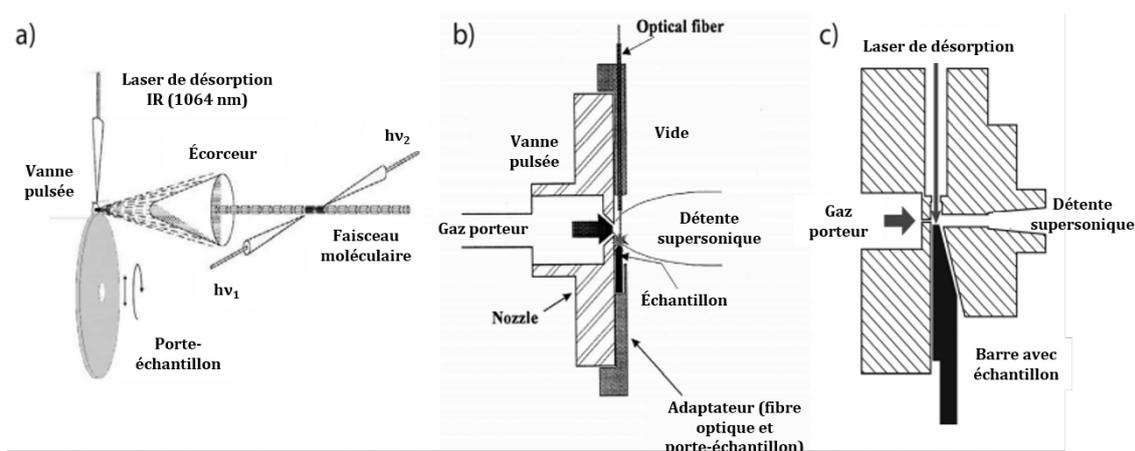


FIGURE 1.2 – Trois sources de désorption laser possibles. a) : disque rotatif; b) : pastille pressée; c) : barre avec échantillon. Adaptée de BAKELS et al. (2020).

ainsi que des paires d'ions (DONON et al., 2021). Elle s'étend même à des systèmes avec des masses molaires avoisinant 2000 Da, dont la gramicidine, un peptide composé de 15 acides aminés, est le record (RIJS et al., 2011).

Comme mentionné précédemment, en raison de la faible densité moléculaire dans le jet supersonique, les analytes, après leur vaporisation, sont sondés par diverses méthodes de spectroscopie d'action. Ces techniques permettent d'obtenir les spectres électroniques et vibrationnels des molécules refroidies par jet supersonique (RIJS et OOMENS, 2015). La spectroscopie de *fluorescence induite par laser - laser-induced fluorescence* (LIF) et la spectroscopie par *ionisation résonante à deux photons* (IR2P) sont généralement utilisées pour obtenir le spectre électronique. La spectroscopie *hole burning* (UV-UV) permet de distinguer les transitions électroniques entre différents isomères. Pour obtenir le spectre vibrationnel d'une molécule ou d'agrégats spécifiques, la spectroscopie de double résonance IR-UV est employée. Si la molécule ne possède pas de chromophore UV, une combinaison de spectroscopie IR-VUV (Woo et al., 2003) ou de spectroscopie IR en gouttelettes d'hélium couplée à une vaporisation en four (VERMA et al., 2019) peut être mise en œuvre.

Ce système de vaporisation présente néanmoins certaines limitations. Tout d'abord, l'intensité élevée de la chaleur déposée à chaque tir du laser de désorption peut provoquer des réactions ou fragmentations indésirables des analytes, compromettant ainsi leur analyse (LEVIS, 1994; NIR et VRIES, 2002; JAEQX et al., 2013; TESCHMIT et al., 2017). Un autre inconvénient est lié aux fluctuations de la quantité de molécules vaporisées à chaque tir dans le jet supersonique. Une légère variation de la puissance du laser peut entraîner des écarts significatifs dans la quantité de molécules désorbées (MEIJER et al., 1990; WEINKAUF et al., 2002). Enfin, plus la masse molaire est élevée, plus les molécules ont tendance à réagir ou se fragmenter, ce qui complique l'étude d'espèces neutres plus volumineuses, telles que les protéines. Ainsi, le record d'environ 2000 Da ne signifie pas que toutes les molécules de masse molaire inférieure soient vaporisables.

1.1.2 Cas des espèces ioniques

En parallèle du développement des techniques de désorption laser pour les molécules neutres, des méthodes alternatives de vaporisation performantes ont été mises au point pour les ions. Ces sources d'ionisation se divisent en deux catégories principales : les sources d'ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure ionization* (IPA) et les sources d'ionisation sous vide. Dans la première catégorie, les trois plus courantes sont l'ionisation par électronébuliseur - *electrospray ionization* (ESI) (FENN et al., 1990), l'ionisation chimique à pression atmosphérique - *atmospheric pressure chemical ionization* (APCI) (CARROLL et al., 1975; GATES, 2021), et la photo-ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure photoionization* (APPI) (KAUPPILA et al., 2017), avec l'analyte initialement en solution. Leur schéma de fonctionnement est illustré à la figure 1.3. La seconde catégorie regroupe les sources sous vide, avec comme technique la plus répandue le désorption-ionisation laser assistée par matrice - *assisted laser desorption ionization* (MALDI) (KARAS et al., 1985; TANAKA et al., 1988).

Ces avancées ont considérablement élargi les limites de la taille des espèces étudiées, notamment en spectrométrie de masse. Elles permettent désormais la vaporisation de peptides, de grandes protéines, et même de virus (FORSBERG et al., 2017), dépassant les 100000 Da. Comme illustré par la figure 1.4, le choix des sources d'ionisation dépend de la polarité et de la masse molaire du composé à analyser. Grâce à leur vaste applicabilité en biologie moléculaire, ces techniques ont rapidement suscité un grand intérêt.

Ces méthodes d'ionisation permettent de générer des espèces chargées positivement, telles que des molécules protonées, ou négativement. Une fois vaporisés, ces ions peuvent être manipulés, sélectionnés et analysés à l'aide de divers spectromètres de masse, tels que des spectromètre de masse à temps de vol - *time-of-flight mass spectrometer* (TOF-MS), des pièges à ions de Paul, des spectromètres triple quadripôle, ou encore des spectromètres de masse à résonance cyclotronique ionique avec transformée de Fourier.

Le spectromètre de masse est ensuite couplé à des lasers IR pour obtenir, via la spectroscopie d'action, les spectres IR des édifices moléculaires chargés, sélectionnés selon leur masse. Il est à noter que cette approche bénéficie désormais d'une grande diversité de techniques pour vaporiser, ioniser, et manipuler des espèces chargées en phase gazeuse.

PEREVERZEV et ROITHOVÁ (2022) résume les différentes techniques de spectroscopie d'action réalisables en couplant des lasers avec la spectrométrie de masse. Ces techniques se divisent en deux grandes catégories : la spectroscopie de photo-dissociation électronique et la spectroscopie vibrationnelle en phase gazeuse, applicables aussi bien aux ions nus qu'aux complexes ioniques. Comme mentionné précédemment, nous nous concentrerons uniquement sur la spectroscopie vibrationnelle.

Pour obtenir le spectre IR d'une espèce ionique, la dissociation de l'ion est généralement utilisée comme signal de détection. Cependant, l'énergie d'un photon IR est souvent bien inférieure au seuil de dissociation de l'espèce ionique. Deux possibilités s'offrent alors : soit le système absorbe plusieurs photons IR, ce qui conduit à la fragmentation de l'ion, soit l'espèce ionique présente une barrière de dissociation très faible.

Deux méthodes expérimentales ont été développées selon ces deux stratégies, de-

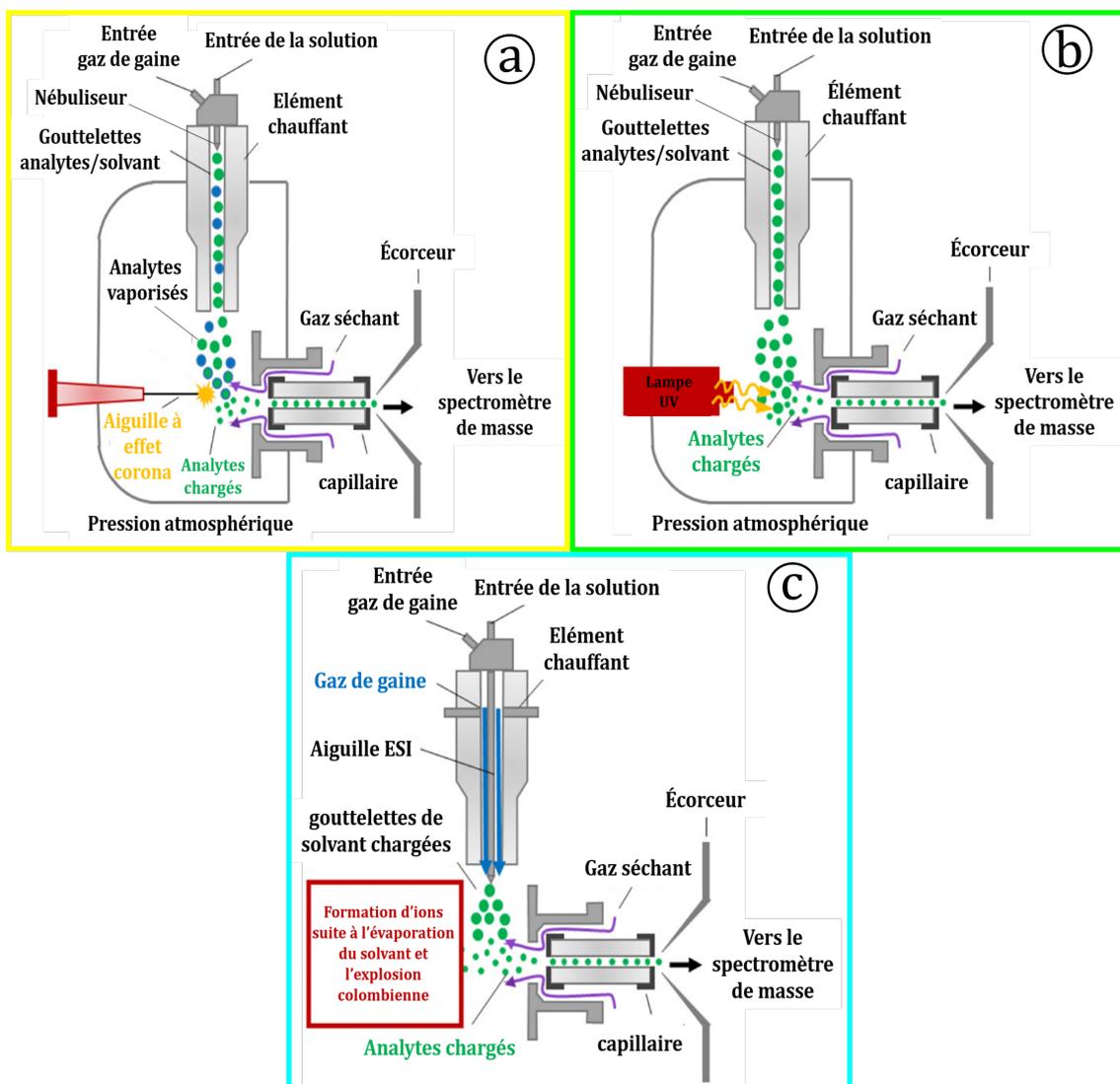


FIGURE 1.3 – Schéma explicatif de trois sources d'IPA. a) : APCI, b) : APPI et c) : ESI. Adaptée de BAKELS et al. (2020).

venant ainsi les plus couramment utilisées aujourd'hui. La première est la spectroscopie dissociation multiphoton infrarouge - *infrared multiphoton dissociation* (IRMPD), qui repose sur l'absorption séquentielle de plusieurs photons. Cette technique mesure la quantité de fragments d'ions produits en fonction de la longueur d'onde et nécessite l'utilisation de lasers puissants (OOMENS et al., 2006). La seconde méthode consiste à former des complexes faiblement liés entre l'ion et des molécules inertes pour l'ion comme Ar, He ou H₂, dont les énergies de liaison sont inférieures à celle d'un photon IR. Cela permet de réaliser la spectroscopie IRPD, aussi appelée spectroscopie de photodissociation d'ions par marquage. Cette approche nécessite des pièges cryogéniques pour la formation du complexe faiblement lié. Travailler à basse température présente aussi l'avantage de figer le paysage conformationnel et de réduire considérablement l'élargissement spectral observé dans les spectres IRMPD, où l'activation thermique due à l'absorption multi-

1.1. De la vaporisation à l'analyse spectroscopique d'édifices moléculaires en phase gazeuse

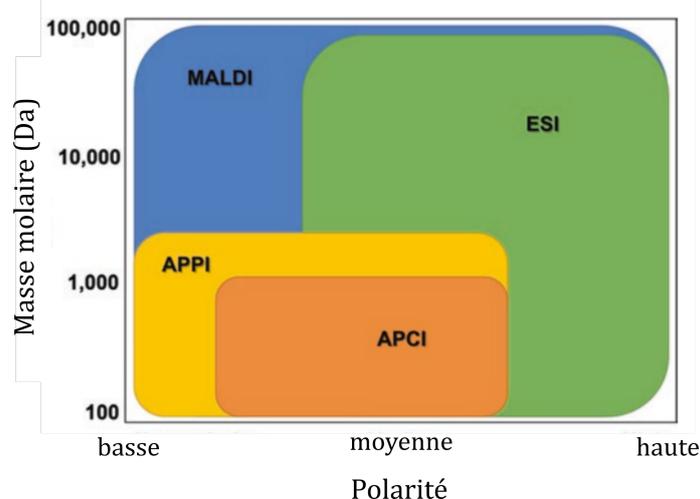


FIGURE 1.4 – Représentation des gammes accessibles pour différentes techniques d'ionisation en fonction de la masse moléculaire et de la polarité du composé analysé. L'étude a ici été réalisée sur des lipides. Adaptée de WANG et al. (2021).

photonique contribue également à cet élargissement. Un schéma illustrant brièvement l'instrumentation pour chacune de ces techniques est montré à la figure 1.5.

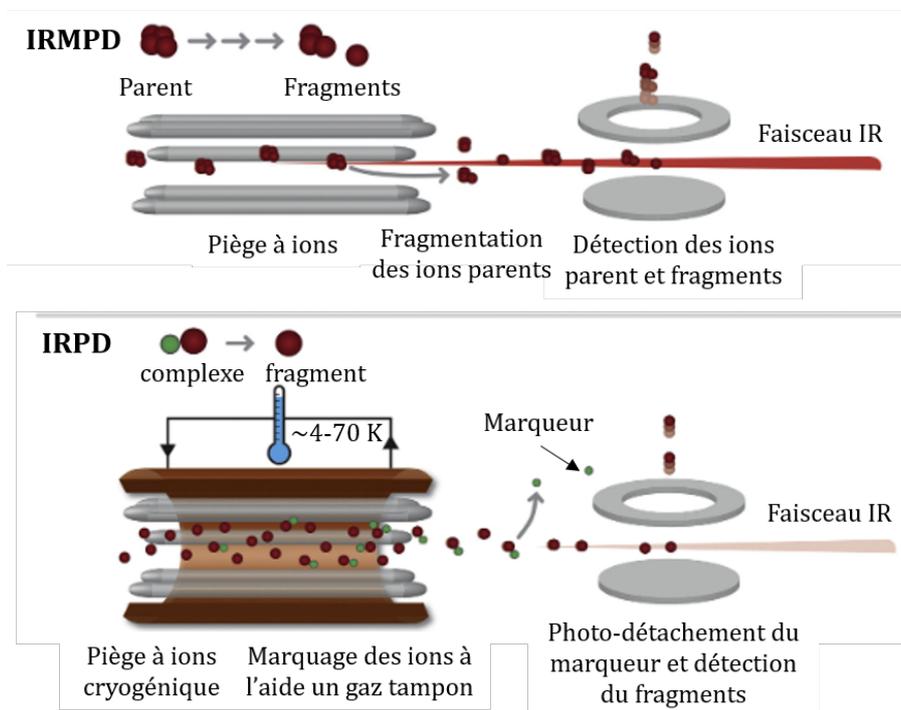


FIGURE 1.5 – Schéma illustrant l'instrumentation et le principe de l'IRMPD en haut et de l'IRPD en bas. Adaptée de GRABARICS et al. (2022).

Ces deux techniques ont été largement employées pour étudier divers systèmes, notamment des molécules d'intérêt biologique (RIZZO et BOYARKIN, 2015), comme les

sucres (GRABARICS et al., 2022) et les peptides (MAITRE et al., 2020). Elles ont aussi permis d'explorer des édifices supramoléculaires complexes, tels que des agrégats métalliques (EBATA et al., 2019), ainsi que la microsolvatation d'espèces chargées (DONON et al., 2022), un sujet que nous aborderons plus en détail par la suite.

Tout comme la spectrométrie de masse dans ses applications initiales, la spectroscopie **IRMPD** a été intégrée à des fins de chimie analytique dans des dispositifs couplés à la chromatographie (YENI et al., 2022), ouvrant la voie à des applications potentielles en analyse clinique (CARLO et PATRICK, 2022).

Pour conclure, les approches appliquées aux neutres et aux ions présentent des différences qui les rendent plus ou moins adaptées à l'analyse d'un échantillon ou à l'étude de systèmes modèles en phase gazeuse. Néanmoins, on observe une nette distinction entre l'étude des structures ioniques et celles des molécules neutres dans ce milieu.

1.2 Dépasser les limites techniques et méthodologiques

1.2.1 Pour la vaporisation d'espèces neutres

Suivant la section précédente, on peut observer que pour les ions, les techniques d'**IPA** permettent le passage de la solution à la phase gazeuse, ce qui facilite l'utilisation de faibles quantités de produits. De plus, elles offrent une gamme de composés vaporisables bien plus large que les sources de molécules neutres. Une idée est donc de s'inspirer des sources d'**IPA** pour développer une nouvelle source de molécules neutres dédiée à la spectroscopie en phase gaz d'espèces initialement en solution, à l'instar des autres sources d'ions.

Dans la section concernant l'étude des édifices moléculaires neutres en phase gazeuse, nous avons constaté que l'utilisation de fours entraîne trop de dégradations thermiques. Pour pallier ce problème, STRASSER et al. (2007) ont recouru à des fours à pression réduite pour vaporiser des paires d'ions à partir de liquides ioniques. Cependant, cette technique nécessite encore des températures trop élevées pour les biomolécules, car la pression de vapeur saturante demeure insuffisante.

En ce qui concerne la désorption laser, nous avons pu constater que son utilisation reste limitée en termes de taille des espèces vaporisables, car, dans le cas des grands systèmes, l'essentiel des espèces vaporisées correspond à des fragments parentaux, et non aux parents souhaités. Le problème de la dégradation thermique, déjà présent dans les fours, demeure donc le même pour ces grands systèmes.

De nouvelles sources de vaporisation laser ont également vu le jour, telles que la **désorption thermique par laser - laser-based thermal desorption (LBTD)** (POULLY et al., 2015; DAULETYAROV et al., 2023) et la **désorption acoustique induite par laser - laser-induced acoustic desorption (LIAD)** (MA et al., 2019). Dans ces deux approches, un échantillon est déposé sur un substrat, généralement une feuille métallique à point de fusion élevé, et l'analyte est vaporisé en phase gazeuse par irradiation du substrat par l'arrière, à l'aide d'un laser pulsé (nanoseconde) pour la **LIAD** ou d'un laser continu pour la **LBTD**. Ces méthodes ont démontré leur capacité à transférer en phase gazeuse des biomolécules

fragiles, telles que le dipeptide Gly-Gly, qui n'avait jusqu'à présent jamais été vaporisé et analysé en phase gazeuse en raison de sa fragilité (CABEZAS et al., 2017). Toutefois, ces techniques résultent essentiellement d'un perfectionnement du passage de la phase solide à la phase gazeuse, et non d'une vaporisation à partir d'une solution. De plus, elles n'ont pas encore dépassé la limite de taille obtenue avec la désorption laser.

Pour passer de la solution à la phase gazeuse, la technique de thermodésorption d'aérosol a été développée. Ce système est composé d'une source d'aérosol couplée à une vaporisation flash de l'aérosol sur une surface chauffée, appelée thermodésorbiteur. Cette approche a notamment permis le transfert en phase gazeuse du tryptophane en solution dans l'eau (GAIE-LEVREL et al., 2011). Cependant, cette technique ne peut s'utiliser que sur des sources continues et ne permet pas un refroidissement optimal pour les études conformationnelles que nous souhaitons réaliser.

Ainsi, l'objectif de la première partie de cette thèse, que je vous présente dans un premier temps, est d'explorer une approche originale de source de vaporisation de molécules neutres assistée par CO_2 supercritique (CO_{2sc}). Dans cette technique, l'analyte est initialement en solution, puis ce mélange est injecté dans le CO_{2sc} , permettant de transporter le mélange ternaire ainsi formé jusqu'à une vanne pulsée. L'objectif est ensuite de le vaporiser en formant un jet supersonique, produisant des monomères froids d'analytes pour une analyse par spectroscopie laser. Cette méthode vise à dépasser les limites actuelles de la vaporisation de molécules neutres à partir d'une solution de faible concentration en analyte, à l'image de l'ESI. De plus, elle a le potentiel d'acquérir une dimension analytique, tout comme l'ESI, grâce au couplage à la chromatographie à phase supercritique - *supercritical fluid chromatography* (SFC).

1.2.2 Pour l'étude d'ions supramoléculaires

La seconde partie de cette thèse se concentre sur les limites expérimentales et méthodologiques actuelles en matière d'étude structurale d'ions supramoléculaires modèles en phase gazeuse par spectroscopie laser. L'essor des techniques expérimentales de vaporisation d'ions, que nous avons précédemment présentées de manière détaillée, a permis la vaporisation de systèmes ioniques de grande taille. Cela a engendré de nouveaux défis concernant l'analyse et l'interprétation des spectres IR. Cette évolution impose la nécessité de définir de nouvelles approches méthodologiques pour les comprendre.

Ainsi, ce sujet explore le mécanisme de la dissociation ionique induite par la microhydratation de l'acétate de calcium et de magnésium. À cette fin, nous utilisons la spectroscopie IRPD pour obtenir les spectres infrarouges des agrégats $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$, dépassant significativement les tailles d'agrégats déjà analysées dans la littérature pour ce type de système, comme nous le discuterons par la suite. Pour cela, une méthodologie innovante d'interprétation de spectres vibrationnels, reposant sur des calculs de fréquence DFT-D au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/TZVPPD*, a été mise en œuvre pour déterminer les structures supramoléculaires et en déduire un mécanisme séquentiel, expliquant les changements spectroscopiques observés lors de l'ajout progressif de molécules d'eau autour de la paire d'ions.

Bibliographie du chapitre 1

- BAKELS, S., GAIGEOT, M.-P. et RIJS, A. M. (2020). « Gas-Phase Infrared Spectroscopy of Neutral Peptides : Insights from the Far-IR and THz Domain ». *Chemical Reviews* 120.7, p. 3233-3260. doi : [10.1021/acs.chemrev.9b00547](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00547) (cf. p. 7, 8, 10).
- CABEZAS, C., VARELA, M. et ALONSO, J. L. (2017). « The Structure of the Elusive Simplest Dipeptide Gly-Gly ». *Angewandte Chemie International Edition* 56.23, p. 6420-6425. doi : [10.1002/anie.201702425](https://doi.org/10.1002/anie.201702425) (cf. p. 13).
- CARLO, M. J. et PATRICK, A. L. (2022). « Infrared multiple photon dissociation (IRMPD) spectroscopy and its potential for the clinical laboratory ». *Journal of Mass Spectrometry and Advances in the Clinical Lab* 23, p. 14-25. doi : [10.1016/j.jmsac.2021.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jmsac.2021.12.004) (cf. p. 12).
- CARROLL, D. I., DZIDIC, I., STILLWELL, R. N., HAEGELE, K. D. et HORNING, E. C. (1975). « Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Corona discharge ion source for use in a liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system ». *Analytical Chemistry* 47.14, p. 2369-2373. doi : [10.1021/ac60364a031](https://doi.org/10.1021/ac60364a031) (cf. p. 9).
- COCINERO, E. J. et ÇARÇABAL, P. (2015). « Carbohydrates ». *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*. Sous la dir. d'A. M. RIJS et J. OOMENS. Cham : Springer International Publishing, p. 299-333. doi : [10.1007/128_2014_596](https://doi.org/10.1007/128_2014_596) (cf. p. 7).
- DAULETYAROV, Y., WANG, S. et HORKE, D. A. (2023). « Vaporization of Intact Neutral Biomolecules Using Laser-Based Thermal Desorption ». *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 34.7, p. 1538-1542. doi : [10.1021/jasms.3c00194](https://doi.org/10.1021/jasms.3c00194) (cf. p. 12).
- DONON, J., BARDAUD, J.-X., BRENNER, V., ISHIUCHI, S.-I., FUJII, M. et GLOAGUEN, E. (2022). « Stepwise dissociation of ion pairs by water molecules : cation-dependent separation mechanisms between carboxylate and alkali-earth metal ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.20, p. 12121-12125. doi : [10.1039/D2CP01158A](https://doi.org/10.1039/D2CP01158A) (cf. p. 12).
- DONON, J., HABKA, S., MONS, M., BRENNER, V. et GLOAGUEN, E. (2021). « Conformational analysis by UV spectroscopy : the decisive contribution of environment-induced electronic Stark effects ». *Chemical Science* 12.8, p. 2803-2815. doi : [10.1039/D0SC06074G](https://doi.org/10.1039/D0SC06074G) (cf. p. 8).
- EBATA, T., INOKUCHI, Y. et NAKAJIMA, A. (2019). « Experimental Methods : Generation of Cold Gas-Phase Molecules, Molecular Ions, Their Clusters, Metal Clusters, and Laser Spectroscopy ». *Physical Chemistry of Cold Gas-Phase Functional Molecules and Clusters*. Sous la dir. de T. EBATA et M. FUJII. Singapore : Springer, p. 3-32. doi : [10.1007/978-981-13-9371-6_1](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9371-6_1) (cf. p. 12).
- FENN, J. B., MANN, M., MENG, C. K., WONG, S. F. et WHITEHOUSE, C. M. (1990). « Electrospray ionization—principles and practice ». *Mass Spectrometry Reviews* 9.1, p. 37-70. doi : [10.1002/mas.1280090103](https://doi.org/10.1002/mas.1280090103) (cf. p. 9).
- FORSBERG, E., FANG, M. et SIUZDAK, G. (2017). « Staying Alive : Measuring Intact Viable Microbes with Electrospray Ionization Mass Spectrometry ». *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 28.1, p. 14-20. doi : [10.1007/s13361-016-1440-y](https://doi.org/10.1007/s13361-016-1440-y) (cf. p. 9).
- GAIE-LEVREL, F., GARCIA, G. A., SCHWELL, M. et NAHON, L. (2011). « VUV state-selected photoionization of thermally-desorbed biomolecules by coupling an aerosol source to an imaging photoelectron/photoion coincidence spectrometer : case of the amino acids tryptophan and phenylalanine ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.15, p. 7024-7036. doi : [10.1039/C0CP02798G](https://doi.org/10.1039/C0CP02798G) (cf. p. 13).
- GATES, P. J. (2021). « Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for the routine analysis of low molecular weight analytes ». *European Journal of Mass Spectrometry (Chichester, England)* 27.1, p. 13-28. doi : [10.1177/14690667211005055](https://doi.org/10.1177/14690667211005055) (cf. p. 9).
- GLOAGUEN, E., MONS, M., SCHWING, K. et GERHARDS, M. (2020). « Neutral Peptides in the Gas Phase : Conformation and Aggregation Issues ». *Chemical Reviews* 120.22, p. 12490-12562. doi : [10.1021/acs.chemrev.0c00168](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00168) (cf. p. 7).
- GRABARICS, M., LETTOW, M., KIRSCHBAUM, C., GREIS, K., MANZ, C. et PAGEL, K. (2022). « Mass Spectrometry-Based Techniques to Elucidate the Sugar Code ». *Chemical Reviews* 122.8, p. 7840-7908. doi : [10.1021/acs.chemrev.1c00380](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00380) (cf. p. 11, 12).

- GREIS, K., KIRSCHBAUM, C., HELDEN, G. von et PAGEL, K. (2022). « Gas-phase infrared spectroscopy of glycans and glycoconjugates ». *Current Opinion in Structural Biology* 72, p. 194-202. doi : [10.1016/j.sbi.2021.11.006](https://doi.org/10.1016/j.sbi.2021.11.006) (cf. p. 6).
- JAEQX, S., DU, W., MEIJER, E. J., OOMENS, J. et RIJS, A. M. (2013). « Conformational Study of Z-Glu-OH and Z-Arg-OH : Dispersion Interactions versus Conventional Hydrogen Bonding ». *The Journal of Physical Chemistry A* 117.6, p. 1216-1227. doi : [10.1021/jp3053339](https://doi.org/10.1021/jp3053339) (cf. p. 8).
- KARAS, M., BACHMANN, D. et HILLENKAMP, F. (1985). « Influence of the wavelength in high-irradiance ultra-violet laser desorption mass spectrometry of organic molecules ». *Analytical Chemistry* 57.14, p. 2935-2939. doi : [10.1021/ac00291a042](https://doi.org/10.1021/ac00291a042) (cf. p. 9).
- KAUPPILA, T. J., SYAGE, J. A. et BENTER, T. (2017). « Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry ». *Mass Spectrometry Reviews* 36.3, p. 423-449. doi : [10.1002/mas.21477](https://doi.org/10.1002/mas.21477) (cf. p. 9).
- LAMOUREUX, N. (2015). « Comprendre la CRDS pulsée ». *Photoniques* 78, p. 41-46. doi : [10.1051/photon/20157841](https://doi.org/10.1051/photon/20157841) (cf. p. 5).
- LEVIS, R. J. (1994). « Laser desorption and ejection of biomolecules from the condensed phase into the gas phase ». *Annual Review of Physical Chemistry* 45, p. 483-518. doi : [10.1146/annurev.pc.45.100194.002411](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.45.100194.002411) (cf. p. 7, 8).
- MA, X., ZHANG, Y., LEI, H.-R. et KENTTÄMAA, H. I. (2019). « Laser-induced acoustic desorption ». *MRS Bulletin* 44.5, p. 372-381. doi : [10.1557/mrs.2019.105](https://doi.org/10.1557/mrs.2019.105) (cf. p. 12).
- MAITRE, P., SCUDERI, D., CORINTI, D., CHIAVARINO, B., CRESTONI, M. E. et FORNARINI, S. (2020). « Applications of Infrared Multiple Photon Dissociation (IRMPD) to the Detection of Posttranslational Modifications ». *Chemical Reviews* 120.7, p. 3261-3295. doi : [10.1021/acs.chemrev.9b00395](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00395) (cf. p. 12).
- MEIJER, G., VRIES, M. S. de, HUNZIKER, H. E. et WENDT, H. R. (1990). « Laser desorption jet-cooling of organic molecules ». *Applied Physics B* 51.6, p. 395-403. doi : [10.1007/BF00329101](https://doi.org/10.1007/BF00329101) (cf. p. 7, 8).
- NIR, E. et VRIES, M. S. de (2002). « Fragmentation of laser-desorbed 9-substituted adenines ». *International Journal of Mass Spectrometry. Structure of Biological Molecules* 219.1, p. 133-138. doi : [10.1016/S1387-3806\(02\)00661-9](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00661-9) (cf. p. 8).
- OOMENS, J., SARTAKOV, B. G., MEIJER, G. et HELDEN, G. von (2006). « Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions ». *International Journal of Mass Spectrometry* 254.1, p. 1-19. doi : [10.1016/j.jims.2006.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jims.2006.05.009) (cf. p. 10).
- PANWARIA, P. et DAS, A. (2021). « Exploring Non-covalent Interactions by Jet-Cooled Electronic and Vibrational Spectroscopy ». *Modern Techniques of Spectroscopy : Basics, Instrumentation, and Applications*. Sous la dir. de D. K. SINGH, M. PRADHAN et A. MATERNY. Singapore : Springer, p. 57-86. doi : [10.1007/978-981-33-6084-6_3](https://doi.org/10.1007/978-981-33-6084-6_3) (cf. p. 7).
- PEREVERZEV, A. et ROITHOVÁ, J. (2022). « Experimental techniques and terminology in gas-phase ion spectroscopy ». *Journal of Mass Spectrometry* 57.5, e4826. doi : [10.1002/jms.4826](https://doi.org/10.1002/jms.4826) (cf. p. 9).
- POULLY, J.-C., MILES, J., CAMILLIS, S. D., CASSIMI, A. et GREENWOOD, J. B. (2015). « Proton irradiation of DNA nucleosides in the gas phase ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.11, p. 7172-7180. doi : [10.1039/C4CP05303F](https://doi.org/10.1039/C4CP05303F) (cf. p. 12).
- RIJS, A. M., KABELÁČ, M., ABO-RIZIQ, A., HOBZA, P. et DE VRIES, M. S. (2011). « Isolated Gramicidin Peptides Probed by IR Spectroscopy ». *ChemPhysChem* 12.10, p. 1816-1821. doi : [10.1002/cphc.201100212](https://doi.org/10.1002/cphc.201100212) (cf. p. 8).
- RIJS, A. M. et OOMENS, J. (2015). « IR Spectroscopic Techniques to Study Isolated Biomolecules ». *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*. Sous la dir. d'A. M. RIJS et J. OOMENS. Cham : Springer International Publishing, p. 1-42. doi : [10.1007/128_2014_621](https://doi.org/10.1007/128_2014_621) (cf. p. 7, 8).
- RIZZO, T. R. et BOYARKIN, O. V. (2015). « Cryogenic Methods for the Spectroscopy of Large, Biomolecular Ions ». *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*. Sous la dir. d'A. M. RIJS et J. OOMENS. Cham : Springer International Publishing, p. 43-97. doi : [10.1007/128_2014_579](https://doi.org/10.1007/128_2014_579) (cf. p. 11).

- STRASSER, D., GOULAY, F., KELKAR, M. S., MAGINN, E. J. et LEONE, S. R. (2007). « Photoelectron Spectrum of Isolated Ion-Pairs in Ionic Liquid Vapor ». *The Journal of Physical Chemistry A* 111.17, p. 3191-3195. DOI : [10.1021/jp0713231](https://doi.org/10.1021/jp0713231) (cf. p. 12).
- TANAKA, K., WAKI, H., IDO, Y., AKITA, S., YOSHIDA, Y., YOSHIDA, T. et MATSUO, T. (1988). « Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry ». *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2.8, p. 151-153. DOI : [10.1002/rcm.1290020802](https://doi.org/10.1002/rcm.1290020802) (cf. p. 9).
- TESCHMIT, N., DŁUGOŁĘCKI, K., GUSA, D., RUBINSKY, I., HORKE, D. A. et KÜPPER, J. (2017). « Characterizing and optimizing a laser-desorption molecular beam source ». *The Journal of Chemical Physics* 147.14, p. 144204. DOI : [10.1063/1.4991639](https://doi.org/10.1063/1.4991639) (cf. p. 8).
- VERMA, D., TANYAG, R. M. P., O'CONNELL, S. M. O. et VILESOV, A. F. (2019). « Infrared spectroscopy in superfluid helium droplets ». *Advances in Physics : X* 4.1, p. 1553569. DOI : [10.1080/23746149.2018.1553569](https://doi.org/10.1080/23746149.2018.1553569) (cf. p. 8).
- WANG, J., WANG, C. et HAN, X. (2021). « Mass Spectrometry-Based Shotgun Lipidomics for Cancer Research ». *Cancer Metabolomics*. Sous la dir. de S. HU. T. 1280. Cham : Springer International Publishing, p. 39-55. DOI : [10.1007/978-3-030-51652-9_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51652-9_3) (cf. p. 11).
- WEINKAUF, R., SCHERMANN, J.-P., VRIES, M. de et KLEINERMANN, K. (2002). « Molecular physics of building blocks of life under isolated or defined conditions ». *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 20.3, p. 309-316. DOI : [10.1140/epjd/e2002-00185-0](https://doi.org/10.1140/epjd/e2002-00185-0) (cf. p. 7, 8).
- WOO, H. K., WANG, P., LAU, K.-C., XING, X., CHANG, C. et NG, C. Y. (2003). « State-selected and state-to-state photoionization study of trichloroethene using the two-color infrared-vacuum ultraviolet scheme ». *The Journal of Chemical Physics* 119.18, p. 9333-9336. DOI : [10.1063/1.1622932](https://doi.org/10.1063/1.1622932) (cf. p. 8).
- YENI, O., SCHINDLER, B., MOGE, B. et COMPAGNON, I. (2022). « Rapid IRMPD (InfraRed multiple photon dissociation) analysis for glycomics ». *Analyst* 147.2, p. 312-317. DOI : [10.1039/D1AN01870A](https://doi.org/10.1039/D1AN01870A) (cf. p. 12).

Introduction sur la vaporisation de molécules assistée par CO₂ supercritique

Sommaire

2-1.1 Autour du CO₂ supercritique

2-1.1.1 Notion de CO₂ supercritique

2-1.1.2 Applications du CO₂ supercritique

2-1.2 Applications analytiques du CO₂ supercritique

2-1.2.1 Utilisation du CO₂ supercritique dans des techniques séparatives : histoire de la chromatographie à fluide supercritique

2-1.2.2 Utilisation du CO₂ supercritique pour la vaporisation d'ions : couplage entre la chromatographie à fluide supercritique et la spectrométrie de masse

2-1.2.3 Utilisation de CO₂ supercritique pour la vaporisation de molécules neutres

Bibliographie du chapitre 2-1

Cette introduction a pour objectif d'expliquer ce qu'est le CO₂ supercritique (CO_{2sc}) en présentant brièvement ses propriétés. Nous aborderons ensuite les principales applications du CO_{2sc}. Par la suite, nous nous concentrerons sur une application en particulier : la chromatographie à phase supercritique - *supercritical fluid chromatography* (SFC), qui constituera un élément central de cette thèse. Nous examinerons les couplages entre la SFC et les sources d'ions pour spectromètre de masse afin de comprendre l'étendue des possibilités actuelles concernant la vaporisation d'espèces ioniques dissoutes dans le CO_{2sc}, en discutant notamment des interfaçages et de la gamme de composées vaporisables. Enfin, nous aborderons les utilisations, bien que moins nombreuses, du CO_{2sc} pour la vaporisation de molécules neutres, principalement dans le cadre d'études de spectroscopie laser.

2-1.1 Autour du CO₂ supercritique

2-1.1.1 Notion de CO₂ supercritique

Un corps pur comme le CO₂ peut exister sous trois états physiques distincts : solide, liquide et gaz. Ces états sont définis par des variables d'état telles que la pression, la température et le volume molaire, régis par une équation d'état. Une représentation tridimensionnelle de cette équation d'état, englobant ces trois variables, est illustrée dans la [figure 2-1.1](#). Pour décrire ce type de système, une équation d'état cubique, notamment pour décrire les variables dans l'état supercritique, est généralement utilisée comme l'équation de PENG et ROBINSON (1976). Les états d'équilibre thermodynamiques sont des points sur une surface dite « surface d'état », décrite par deux de ces variables selon la règle des phases de Gibbs. La projection de cette surface sur le plan pression-température (P, T) permet de visualiser les domaines d'existence des trois états et les courbes de coexistence des phases comme le montre la [figure 2-1.2](#). Deux points particuliers se distinguent sur ce diagramme : le point triple et le point critique.

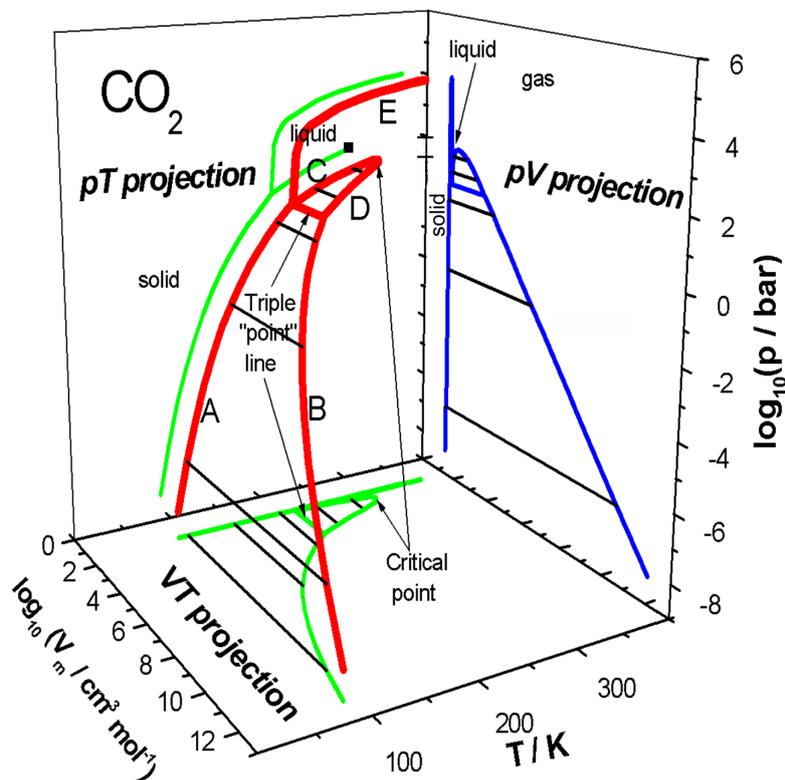


FIGURE 2-1.1 – Diagramme 3D p, V, T pour CO₂, avec projections sur les plans pT, pV et VT . V est le volume molaire du CO₂. Le point critique et la ligne de « point triple » sont étiquetés. Les courbes représentées sont les suivantes : A : sublimation du solide en équilibre avec la vapeur ; B : condensation de la vapeur en équilibre avec le solide ; C : saturation du liquide, en équilibre avec la vapeur ; D : saturation de la vapeur en équilibre avec le liquide ; E : équilibre solide-liquide en fusion. D'après GLASSER (2002).

Le point triple est le point de convergence des courbes de coexistence des phases

solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz. Il représente le couple pression-température où les trois états peuvent coexister simultanément.

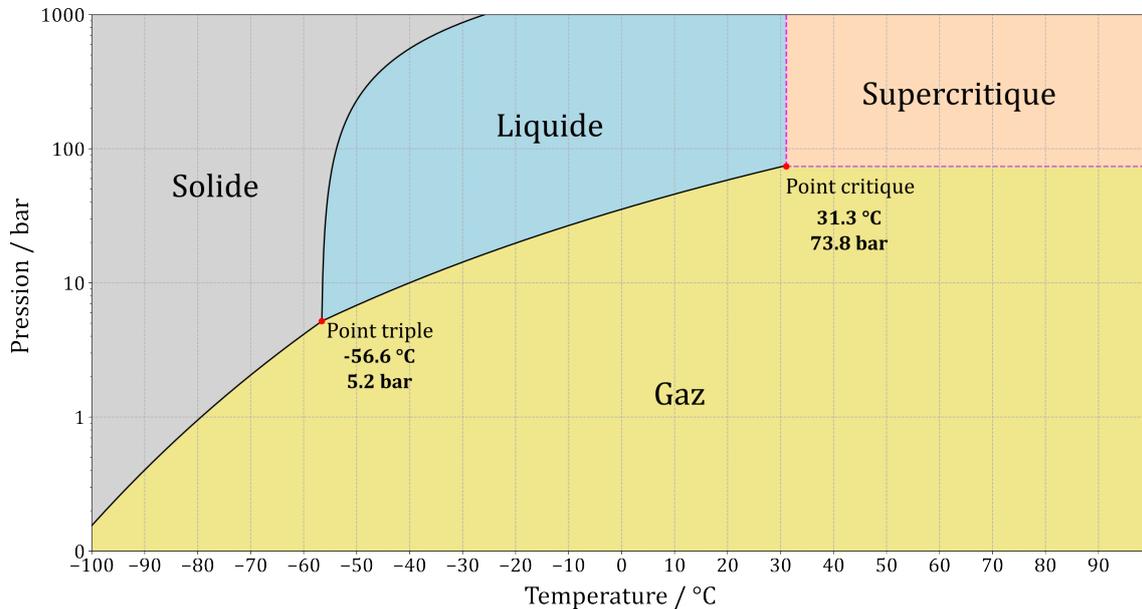


FIGURE 2-1.2 – Diagramme de phases du CO₂.

Lorsque l'on chauffe un liquide dans un récipient fermé, la température augmente jusqu'à atteindre le point d'ébullition, ce qui provoque une augmentation de la pression interne. Durant ce processus, la densité du liquide diminue en raison de la dilatation thermique et de l'évaporation, tandis que celle du gaz augmente. À un certain point, les densités des phases liquide et gazeuse deviennent égales, rendant impossible leur distinction. Ce point est appelé le point critique. Il est le point d'arrêt sur la courbe de coexistence liquide-vapeur, défini par ses trois coordonnées : la pression critique (P_c), la température critique (T_c) et la masse volumique critique (ρ_c). Au-delà de ce point, le fluide entre dans un état dit supercritique. D'après MONTALBÁN et VÍLLORA (2022), mathématiquement, le point critique est atteint à une température et à une pression pour lesquelles les conditions suivantes sont réunies :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2-1.1)$$

Pour le CO₂, les coordonnées du point critique sont de 73,8 bar pour P_c , 31,3 °C pour T_c et 0,47 g · cm⁻³ pour ρ_c (MONTALBÁN et VÍLLORA, 2022 ; THIÉBAUT, 2016).

L'état supercritique a été découvert au XIX^{ème} siècle grâce aux travaux du Baron Charles Cagniard de la Tour. En 1822, il observa qu'au-delà d'une certaine température, l'interface entre le liquide et le gaz disparaît, permettant à une bille métallique de se déplacer presque sans résistance dans une enceinte fermée remplie d'alcool (TOUR, 1823). Le terme « critique » a été introduit par ANDREWS (1869), lorsqu'il détermina les conditions critiques du CO₂ lors de ses recherches.

Les fluides supercritiques comme le CO₂ possèdent des propriétés intermédiaires entre celles des états liquide et gazeux : densité élevée par rapport au gaz, diffusivité intermédiaire, et faible viscosité par rapport au liquide (THIÉBAUT, 2016) dont nous discuterons par la suite. Ces caractéristiques permettent une transition continue entre les phases liquide et gazeuse.

Les recherches sur les fluides supercritiques ont débuté sérieusement dans les années 1930 et leur utilisation industrielle s'est popularisée dans les années 1960. Les coordonnées des points critiques de ces fluides varient considérablement d'un fluide à l'autre, ce qui influence leur utilisation et leur disponibilité. Toutefois, le CO₂ se distingue comme le fluide supercritique le plus couramment utilisé en raison de ses paramètres critiques facilement accessibles et de ses avantages spécifiques (GULZAR et al., 2020). En effet, sa capacité de solvatation, ses caractéristiques de transport, sa sensibilité à la pression et son inertie chimique le rendent particulièrement adapté à une large gamme d'applications industrielles.

Dans une perspective de chimie respectueuse de l'environnement, l'utilisation du CO_{2sc} s'inscrit parfaitement dans une pratique du **captage et utilisation du dioxyde de carbone (CUC)** qui est bien plus vertueuse que le **captage et stockage du dioxyde de carbone (CSC)** car le CO₂ est utilisé plutôt que simplement stocké comme l'explique GULZAR et al. (2020). Le but étant de récupérer le CO₂ produit par l'industrie pour l'utiliser notamment dans les applications dont nous allons parler dans la section suivante.

2-1.1.2 Applications du CO₂ supercritique

Grâce à ses propriétés, le CO_{2sc} trouve une large gamme d'applications, allant de l'échelle industrielle à celle du laboratoire. Dans chacune de ces applications, le CO_{2sc} est principalement utilisé comme solvant.

On retrouve son utilisation dans ces différentes applications :

- **extraction par fluide supercritique (EFS)**;
- **fractionnement par fluide supercritique (FFS)**;
- **chromatographie à phase supercritique - *supercritical fluid chromatography* (SFC)**;
- réaction chimique dans le CO_{2sc} dont principalement de la catalyse;
- Conception de particules.

★ **Extraction par fluide supercritique**

L'EFS est l'application industrielle la plus répandue du CO_{2sc}. Ce processus peut être appliqué aux échantillons solides et liquides pour extraire principalement des composés non polaires mais aussi légèrement polaires en modulant le pouvoir de solvatation du CO_{2sc} par une simple modification de la pression et de la température. Ce procédé est utilisé pour obtenir des produits tels que le thé ou le café décaféiné (COELHO et al., 2020), le tabac sans nicotine (FISCHER et JEFFERIES, 1996), des produits pharmaceutiques (PARK et al., 2021), l'extraction d'antioxydants (KEHILI et al., 2017), le traitement de polymères (TUTEK et al., 2021) et bien d'autres (MANJARE et DHINGRA, 2019).

La décaféination est le premier procédé industriel utilisant du CO_{2sc} et l'un des plus connus sachant qu'environ 10 % de la consommation actuelle de boissons initiale-

ment à base de café aux États-Unis et en Europe sont des boissons décaféinées (ZABOT, 2020). Ce procédé, breveté pour la première fois par ZOSEL (1974), permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques hautement toxiques et polluants.

★ Fractionnement par fluide supercritique

Le FFS est une méthode d'extraction utilisée pour séparer des phases liquides. Cette technique est décrite de manière variée dans la littérature scientifique et peut être désignée par différents noms. Elle constitue une alternative aux procédés de fractionnement conventionnels, tels que la distillation ou la précipitation sélective par solvant. Comme l'explique GULZAR et al. (2020), l'objectif est d'induire la précipitation sélective de différentes familles de composés en fonction de leurs conditions de saturation lors de l'ajout de CO_{2sc} dans la solution. Ce fractionnement permet, par exemple, de diviser les extraits obtenus par EFS en utilisant des séparateurs en série à différentes pressions et températures. Cette méthode est utilisée pour l'obtention de produits naturels (REVERCHON et DE MARCO, 2006), d'huiles (PERRETTI et al., 2007; REVERCHON et al., 1994) ou encore de polymères (PERRUT, 2000; TUTEK et al., 2021).

★ Réactions dans le CO₂

Le CO_{2sc} se présente comme une alternative prometteuse aux solvants organiques volatils tels que le toluène ou le dichlorométhane en tant que milieu de réaction (BECKMAN, 2004). Il est un solvant non oxydant et généralement inerte à la chimie des radicaux libres, ce qui le rend idéal pour les réactions d'oxydation (CHAPMAN et al., 2010) et de polymérisation radicalaire (KIRAN et SARAF, 1990). De plus, étant un solvant aprotique, il peut être utilisé sans interférer avec des protons labiles. Le CO_{2sc} offre également des propriétés de solvant ajustables par changement de pression et température, une haute miscibilité avec les réactifs gazeux et organiques apolaires, des vitesses de réaction élevées grâce à la faible limitation de transfert de matière et une séparation facile du solvant et des produits par dépressurisation, permettant notamment la réutilisation du CO₂ (GULZAR et al., 2020).

De plus, l'utilisation du CO_{2sc} en catalyse est devenue courante avec l'émergence de la chimie verte. Les réactions d'hydrogénation dans le CO_{2sc}, utilisant des catalyseurs hétérogènes, bénéficient d'une phase homogène unique, éliminant les limitations de solubilité et de transfert de masse (STEPHENSON et al., 2004; BOURNE et al., 2007). Cela peut améliorer considérablement les taux de réaction et les sélectivités (PEREDA et al., 2002). Le CO_{2sc} peut également être utilisé dans les réactions d'hydroformylation (BEKTESEVIC et al., 2006), d'estérification (GHAZIASKAR et al., 2006) et de couplage de liaison C-C (OAKES et al., 2001), entre autres. En tant que milieu pour la catalyse enzymatique, le CO_{2sc} offre des avantages tels que de hautes diffusivités, une faible toxicité et une meilleure thermostabilité des biomolécules (SHELDON et WOODLEY, 2018).

Le CO_{2sc} admet tout de même des limitations quant à son utilisation comme solvant de réactions comme l'explique GULZAR et al. (2020) :

- Mauvaise solubilité des réactifs ou des catalyseurs.
- Vitesses de réaction relativement faibles pour les réactions présentant des états de transition polaires.
- Besoin de hautes pressions ayant une incidence négative sur l'économie du procédé

et réduisant les avantages environnementaux.

★ Conception de particules : micronisation

Les techniques classiques de micronisation des particules, telles que le séchage par pulvérisation, le broyage, la lyophilisation et la précipitation, présentent des inconvénients tels que la dénaturation des bio-composés comme les protéines à cause de températures trop élevées ou encore la présence de solvants organiques (DEBENEDETTI et al., 1993). Pour surmonter ces problèmes, l'utilisation de CO_{2sc} est proposée comme alternative (KNEZ et al., 2014; MARTÍN et JOSÉ COCERO, 2016; MONTALBÁN et VÍLLORA, 2022).

Depuis plus de trois décennies, plusieurs processus basés sur les fluides supercritiques ont été développés pour la micronisation, offrant des techniques variées fondées sur des mécanismes de nucléation, de croissance et de précipitation des particules. Selon KNEZ et al. (2014), tous les processus de formation de particules utilisant du CO_{2sc} peuvent être globalement divisés en trois groupes :

- i) la détente rapide de solutions supercritiques - *rapid expansion of supercritical solutions* (RESS);
- ii) la formation de particules par un procédé anti-solvant, comme la précipitation par anti-solvant supercritique - *supercritical anti-solvent* (SAS);
- iii) la formation de particules issues d'une solution saturée en gaz (PSSG).

Ces techniques permettent la production de poudres et de composites avec des caractéristiques spécifiques, en contournant les limitations des méthodes conventionnelles. Les technologies basées sur l'utilisation du CO_{2sc} permettent un contrôle précis de la taille et de la forme des particules, ce qui est difficile à réaliser avec les méthodes traditionnelles (KNEZ et al., 2014). Ces techniques sont de plus en plus utilisées dans le domaine de la nanomédecine, permettant notamment une formulation adéquate de certains composés pharmaceutiques (AWASTHI et al., 2020; ZHANG et al., 2021).

i) Le procédé RESS repose sur le pouvoir solvant du CO_{2sc}, utilisé pour solubiliser le produit à microniser (MATSON et al., 1987). Ce procédé comporte deux étapes principales : la solubilisation du soluté dans le CO_{2sc}, suivie d'une détente rapide dans un environnement à basse pression, à travers une tuyère d'un diamètre de l'ordre de la centaine de micromètres. Le principe est basé sur la différence de solubilité du soluté dans le CO₂ à haute et basse pression passant alors dans un état de sursaturation. La sursaturation traduit une différence de potentiel chimique entre la solution et la phase solide, amenant à un transfert de matière de l'une vers les autres. Un exemple de dispositif expérimental est illustré dans la partie A) de la figure 2-1.3. La partie B) montre un agrandissement de la zone de détente. La détente, amenant le CO₂ à l'état gazeux, provoque une forte chute de la densité et donc une diminution drastique du pouvoir solvant, ce qui entraîne la précipitation du soluté en fines particules de taille nanométrique. En variant les conditions de détente, on peut influencer la morphologie, la taille et la distribution des particules (FAGES et al., 2003). En effet, ALESSI et al. (1996) ont démontré qu'une réduction de la pression en amont et/ou une hausse de la pression en aval entraînaient une augmentation de la taille des particules. La faible solubilité de nombreux composés dans le CO_{2sc} est un obstacle majeur, souvent surmonté par l'ajout de co-solvants. Le procédé RESS est simple et efficace, mais coûteux et limité par la solubilité des solutés.

Des améliorations, comme le procédé RESOLV, où le CO_{2sc} est détendu dans une solution aqueuse contenant des surfactants, permettent de limiter l'agglomération des particules pendant la détente (MONTALBÁN et VÍLLORA, 2022).

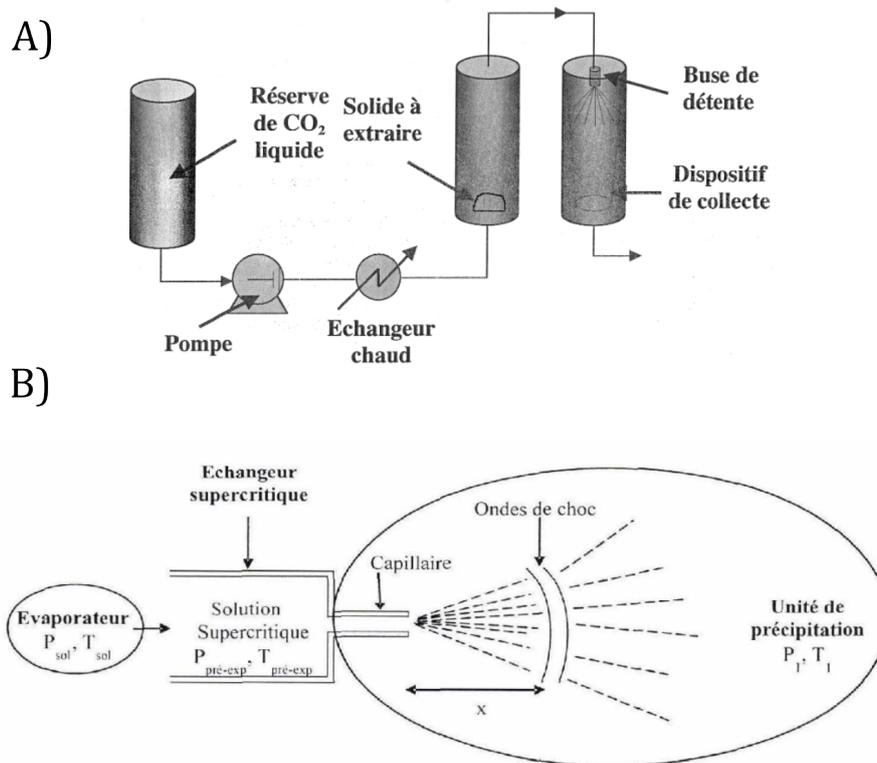


FIGURE 2-1.3 – A) : schéma de principe du procédé RESS, d'après FAGES et al. (2003) et B) : représentation du système de pulvérisation dans un procédé RESS, d'après TANNEUR (2006).

ii) Lorsque le soluté est insuffisamment soluble dans le CO_{2sc}, celui-ci peut être utilisé comme anti-solvant. Le procédé de précipitation par SAS est l'exemple le plus courant d'utilisation du CO_{2sc} comme anti-solvant (COCERO et al., 2009). Ce procédé repose sur l'utilisation d'un fluide supercritique en tant qu'anti-solvant pour induire la précipitation d'un soluté dissous dans une solution organique. La procédure commence par la mise sous pression d'une solution organique contenant le soluté. Étant donné que le solvant organique et le CO₂ sont miscibles, la solubilité du soluté dans le mélange solvant-CO₂ diminue progressivement à mesure que le CO₂ est introduit. Lorsque la limite de solubilité du produit dans le mélange est atteinte, le produit commence à précipiter. Le CO₂ agit ainsi comme un anti-solvant. En ajustant les paramètres du procédé, il est possible de contrôler la taille, la forme et la distribution des particules.

iii) Le procédé PSSG consiste à solubiliser du CO_{2sc} dans une substance telle qu'une solution, une suspension, ou encore un solide fondu comme un polymère (KNEZ et al., 2011). La solution ainsi saturée en gaz est ensuite envoyée dans une chambre

d'expansion à travers une tuyère. La génération de particules se produit lors de la détente, et les particules formées peuvent être récupérées dans l'autoclave d'expansion, souvent à la pression atmosphérique (FAGES et al., 2003). Par rapport à d'autres procédés présentés précédemment, le PSSG présente des avantages en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de sa faible consommation de CO₂ et de la pression relativement basse qu'il nécessite. Cependant, il pose des défis en termes de contrôle de l'homogénéité et de la taille des particules obtenues.

L'ensemble de ces techniques est récapitulé dans la [tableau 2-1.1](#), permettant ainsi une comparaison entre elles.

La technique de vaporisation développée dans le cadre de cette thèse se rapproche de la technique de RESS. Il est donc intéressant de remarquer que la vaporisation d'un soluté contenu dans le CO_{2sc} peut conduire à la formation de nano- ou micro-particules de solutés lorsque ce dernier est en sursaturation à cause de la vaporisation. Pour limiter ce phénomène, il faudra que le soluté soit présent en concentration faible dans la solution initiale.

★ Chromatographie à fluide supercritique

Récemment, l'utilisation du CO_{2sc} comme phase mobile pour séparer des analytes dans des colonnes chromatographiques a suscité un grand intérêt, tant pour les séparations à l'échelle analytique, notamment lorsqu'elles sont couplées à la spectrométrie de masse pour l'identification, que pour les purifications à l'échelle préparative (McCLAIN, 2017). Comme déjà mentionné, les avantages du CO_{2sc} incluent des propriétés de solvant similaires à celles des solvants organiques apolaires, mais avec une diffusion plus élevée, une viscosité plus faible et une tension superficielle plus basse (MARTÍN et JOSÉ COCERO, 2016; MONTALBÁN et VÍLLORA, 2022). Ces caractéristiques permettent des débits plus élevés et une solubilité comparable à celle des liquides, notamment grâce à l'ajout de co-solvants et d'additifs, facilitant ainsi la détection avec des détecteurs de phase gazeuse non sélectifs.

Étant donné son rôle essentiel dans la génération et la gestion du CO_{2sc} dans cette thèse, la SFC est discutée plus en détail dans la section suivante.

2-1.2 Applications analytiques du CO₂ supercritique

2-1.2.1 Utilisation du CO₂ supercritique dans des techniques séparatives : histoire de la chromatographie à fluide supercritique

La SFC a connu plusieurs hauts et bas depuis sa découverte dans les années 1960, avec une reprise notable de son utilisation depuis 2016 (GAZÁRKOVÁ et al., 2022). KLESPIER et al. (1962) ont rapporté la séparation de mélanges de porphyrines en utilisant une phase stationnaire de polyéthylène glycol et une phase mobile composée de dichlorodifluorométhane et monochlorodifluorométhane appliqués au-dessus de leur point de pression critique. Cet article est considéré comme le premier sur la SFC. Cette première référence à la SFC date en effet d'une période où la [chromatographie phase gaz \(CPG\)](#) dominait le domaine des séparations.

Soluté	Procédé	Rôle du CO _{2sc}	Produit obtenu	Intérêt	Points faibles
Soluble dans le CO _{2sc}	RESS	Solvant	Particules de l'ordre de la dizaine de nm à la centaine de μm	Efficace pour former des particules ultrafines avec une distribution de taille resserrée. L'emploi de solvant organique peut être évité	Rapport CO ₂ /soluté élevé. Agrégation des particules
Faiblement soluble dans le CO _{2sc}	RESS avec co-solvant	Solvant	Particules de l'ordre de la dizaine de nm à la centaine de μm	Distribution de taille resserrée. Adapté au traitement de la plupart des principes actifs	Séparation délicate du co-solvant et du produit
Très faiblement soluble dans le CO _{2sc} . Soluble dans un solvant organique miscible en toutes proportions avec le CO _{2sc}	SAS	Antisolvant	Particules de l'ordre de la dizaine de nm à la centaine de μm	Conditions douces de P et T. Adapté au traitement de la plupart des principes actifs. Bon contrôle des caractéristiques des produits formés. Morphologies variées	Rapport CO ₂ /soluté élevé. Utilisation de solvants organiques
CO _{2sc} soluble dans le soluté	PSSG	Soluté et/ou agent dispersant	Micro-particules jusqu'à la dizaine de μm	Faible rapport quantité CO ₂ /soluté. Rendement élevé	Formation de particules poreuses et contrôle difficile

TABLEAU 2-1.1 – Tableau récapitulatif des différents procédés de génération de particules. D'après BADENS (2012)

Aux premiers stades de la *SFC*, divers fluides tels que le protoxyde d'azote, des hydrocarbures, des chlorofluorocarbures et le CO₂ ont été utilisés comme phases mobiles (McCLAIN, 2017). Aujourd'hui, le CO₂ est le fluide le plus couramment utilisé en raison de sa toxicité limitée, de son ininflammabilité, de son faible point critique, de sa miscibilité avec les solvants organiques, de son accessibilité et de son coût abordable (PILAŘOVÁ et al., 2019). L'évolution de la *SFC* s'est poursuivie avec l'utilisation du CO_{2sc} comme phase mobile dans un système de *chromatographie liquide (CL)* avec détection UV. Cependant, le développement de la *SFC* a été ralenti par les avancées remarquables de la *chromatographie liquide haute performance - high performance liquid chromatography (HPLC)* (TAYLOR, 2009).

Une nouvelle vague de recherche a commencé dans les années 1980 avec l'introduction de la *SFC à colonne capillaire ouverte - capillary column SFC (cSFC)* par NOVOTNY (1985) permettant l'analyse de composés relativement non polaires, dont la volatilité excédait la plage accessible par *CPG*. Elle a donc été considérée davantage comme un prolongement de cette dernière (SAITO, 2013; McCLAIN, 2017). Contrairement à la *cSFC*, la *SFC à colonne à garnissage - packed column SFC (pSFC)*, initialement peu répandue, a gagné en popularité grâce à l'ajout possible de co-solvants, d'additifs et à l'élution par gradient, ce qui la rend très proche de son utilisation en *CL* et *HPLC* (G.-G. PERRENOUD et al., 2014b; LESELLIER et WEST, 2015).

Le tournant décisif dans l'évolution de la *SFC* est survenu au début des années 2010 avec l'introduction d'un système hybride couplant la *SFC* avec la *chromatographie liquide ultra haute performance - ultra high performance liquid chromatography (UHPLC)* par Agilent, ainsi que du premier instrument entièrement dédié à la *SFC* analytique à haute performance, avec une optimisation de la pompe à CO₂ par Waters (G.-G. PERRENOUD et al., 2014b). Des colonnes spécifiquement développées pour la *SFC* ont émergé au même moment, avec des phases stationnaires variées, allant des phases polaires telles que la silice et les phases amino- ou cyano-fixées, aux silices fixées C18 non polaires (TARAFDER, 2016). De plus, des phases stationnaires chirales ont été développées pour la *SFC*, faisant de la *SFC* une technique de choix pour la séparation chirale (LESELLIER et WEST, 2015). Enfin, l'efficacité des colonnes a été améliorée par l'utilisation d'une phase stationnaire composé de particules inférieures à 2 µm, permettant des débits plus élevés et des performances chromatographiques accrues (G.-G. PERRENOUD et al., 2014b).

En ce qui concerne la phase mobile, le CO_{2sc}, avec une polarité similaire à celle des alcanes linéaires, représente la majeure partie des fluides supercritiques utilisés comme phase mobile en *SFC* actuellement. La plupart des séparations utilisent une élution en gradient avec du CO₂ contenant de 2 à 40 % de co-solvant, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou encore l'acétonitrile. Ces co-solvants influencent la polarité, les valeurs de température et de pression critiques, ainsi que la densité de la phase mobile (LESELLIER et WEST, 2015). Cela affecte ainsi la solubilité des analytes et la sélectivité de la séparation. L'utilisation de co-solvants organiques n'est pas toujours suffisante pour séparer les composés très polaires ou ceux présentant une activité acide/base. Ainsi, l'ajout d'additifs polaires, généralement dans une gamme de concentration de 0,1 à 2 %, améliore la séparation, la forme des pics et la sélectivité en augmentant le pouvoir de solvata-

tion de la phase mobile et en couvrant les sites actifs sur la phase stationnaire (LOSACCO et al., 2021). Ces additifs sont en général des acides tels que l'acide formique, acétique et trifluoroacétique, des bases fortes comme les amines et l'hydroxyde d'ammonium, ou encore des sels organiques tels que le formiate et l'acétate d'ammonium (PILAŘOVÁ et al., 2019). De plus, une petite quantité d'eau peut également améliorer la séparation et la forme des pics des composés polaires.

La flexibilité dans la composition de la phase mobile permet d'analyser une large variété de composés aux propriétés physico-chimiques très diverses, en utilisant la même SFC et la même phase stationnaire, comme le montre la figure 2-1.4. Cette adaptabilité est rarement atteinte avec d'autres techniques chromatographiques.

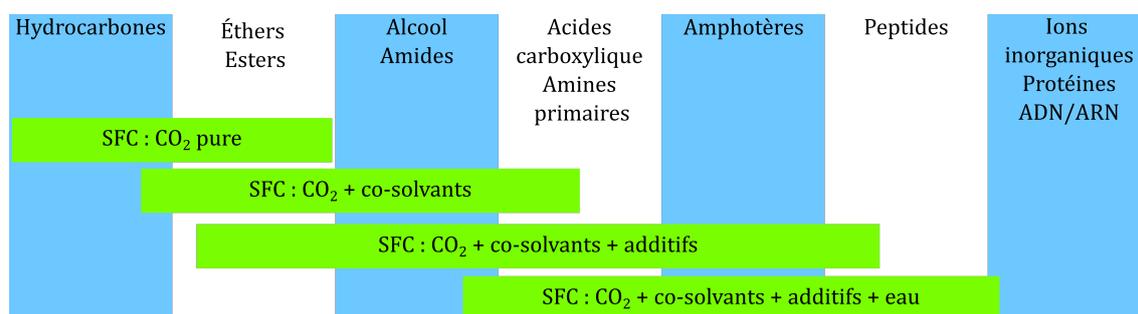


FIGURE 2-1.4 – Aperçu sur la gamme de composés accessibles par modification de la phase mobile de la SFC. Inspiré de VELDE et al. (2020).

En conclusion, bien que la SFC soit encore relativement récente par rapport à la chromatographie en phase gazeuse et liquide, elle gagne en popularité grâce à l'arrivée d'instruments robustes et de systèmes récemment commercialisés. Elle démontre qu'avec une seule phase stationnaire, il est possible de séparer un très grand nombre de composés de masses molaires et de polarités différentes en modifiant simplement la phase mobile. Pour l'analyse de composés, un couplage avec la spectrométrie de masse peut être envisagé afin d'améliorer la sensibilité et la spécificité des analyses, permettant ainsi une identification plus précise des substances.

La prochaine section vise à présenter le couplage entre la spectrométrie de masse et la SFC. Cette section a pour objectif principal de présenter le couplage entre les différentes sources d'ionisation utilisées en montrant les difficultés techniques rencontrées, les types d'interfaçages utilisés et la gamme de composés accessibles.

2-1.2.2 Utilisation du CO₂ supercritique pour la vaporisation d'ions : couplage entre la chromatographie à fluide supercritique et la spectrométrie de masse

Le couplage entre la SFC et la spectrométrie de masse (SM) constitue une méthode analytique qui a connu un développement significatif depuis les années 1980. Cette technique permet une analyse précise de composés variés grâce à la synergie entre la séparation chromatographique et la caractérisation moléculaire par spectrométrie de masse.

Les premières configurations de SFC couplée à la spectrométrie de masse (SFC-SM) utilisaient la SFC à colonne capillaire ouverte - *capillary column SFC* (cSFC) couplée à des sources d'ionisation sous vide telles que l'ionisation par impact électronique - *electron ionization* (EI) (PINKSTON et al., 1992) et l'ionisation chimique - *chemical ionization* (CI) (PINKSTON et al., 1991). Ces techniques offraient une résolution et une sensibilité limitées pour les composés polaires. L'introduction de co-solvants organiques dans la phase mobile de la SFC a conduit à une amélioration significative, facilitant le développement du couplage avec des sources d'ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure ionization* (IPA) telles que l'ionisation par électrospray - *electrospray ionization* (ESI), l'ionisation chimique à pression atmosphérique - *atmospheric pressure chemical ionization* (APCI) et la photo-ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure photoionization* (APPI) qui ont déjà été présentées dans le chapitre 1 (GAZÁRKOVÁ et al., 2022; PÍLAŘOVÁ et al., 2019).

Depuis les années 1990, les sources d'IPA sont devenues dominantes. L'ESI est particulièrement populaire, représentant environ 74 % des études de SFC-SM comme indiqué sur la figure 2-2.3, en raison de sa capacité à ioniser efficacement des composés polaires et de grande taille. La deuxième technique d'ionisation la plus fréquemment utilisée est l'APCI, utilisée dans 20 % des études publiées, suivie par quelques études utilisant l'APPI. L'APCI et l'APPI sont souvent employées pour les composés moins polaires ou plus petits, comme les molécules lipophiles qui ne sont pas aussi efficacement ionisées par l'ESI (PARR et al., 2018).

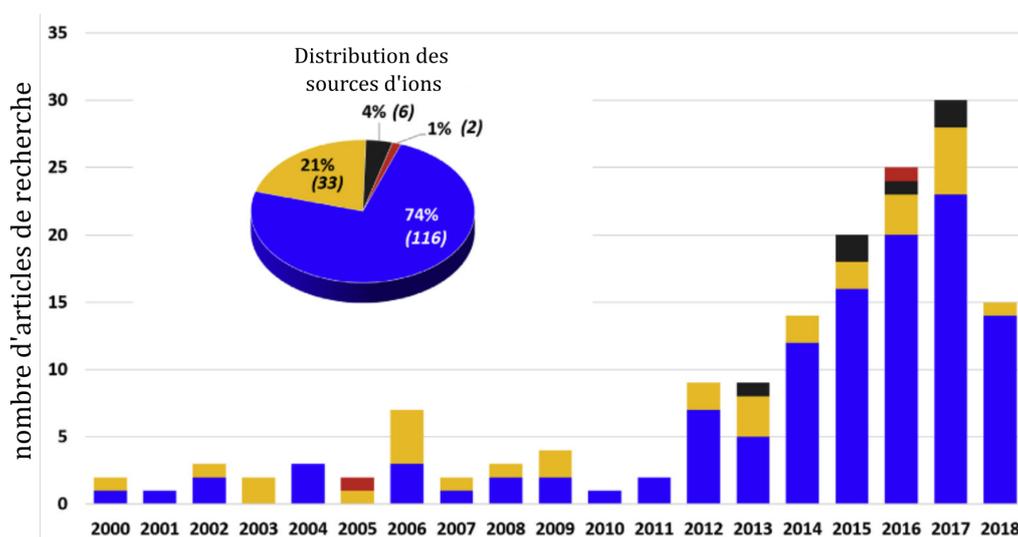


FIGURE 2-1.5 – Distribution des techniques d'ionisation utilisées en SFC-SM entre les années 2000 et 2018. Les mots clés « supercritical fluid chromatography » affinés avec « mass spectrometry » ont été utilisés dans la base de données SciFinder. En bleu : ESI, en jaune : APCI, en noir : APPI et en bordeaux : ionisation de champ (non discuté). Adaptée de PÍLAŘOVÁ et al. (2019)

Toutes ces sources d'IPA utilisent des nébuliseurs pour former un aérosol à partir de ce qui provient de la SFC. Cependant, la détente d'un gaz est un processus endothermique. Pour le CO₂, cette détente à l'atmosphère entraîne la formation d'un aérosol pouvant aller jusqu'à la formation de CO₂ solide (TENG et al., 2021). Une température

aussi basse peut poser plusieurs problèmes lors de l'analyse. En particulier, il existe un risque de gel à l'interface entre la **SFC** et le spectromètre de masse, ce qui peut provoquer soit une obstruction complète du capillaire de transfert, soit une arrivée intermittente de la phase mobile de la **SFC** dans la source d'ionisation. Un autre problème associé à cette chute de température concerne la formation des ions dans la source d'ionisation. En effet, une atmosphère froide modifie les mécanismes de formation des ions (YAMAGUCHI, 2003). Cet effet complique l'analyse des spectres de masse et peut réduire la sensibilité de détection pour certains ions. Pour surmonter ces inconvénients et les limiter, la solution la plus simple consiste à augmenter la température de la source d'ionisation par rapport aux températures généralement utilisées lors d'un couplage **chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM)** (PARR et al., 2018). Ainsi, PARR et al. (2018) décrivent une source **ESI** avec un gaz de gaine à 390 °C ainsi qu'un gaz asséchant à 160 °C et des sources **APCI** et **APPI** avec des vaporisateurs à 450 °C.

Une autre difficulté lors du couplage entre la **SFC** et la **SM** est la précipitation des analytes lors de l'évaporation du CO₂, surtout au début de l'analyse chromatographique lorsque le taux de co-solvant est très faible dans le cas d'un gradient de co-solvant. Pour éviter ce problème, un solvant d'appoint est introduit avant l'entrée dans la source d'ionisation. Ce solvant supplémentaire est mélangé à ce qui provient de la **SFC** pour améliorer le rendement d'ionisation à faible pourcentage de co-solvant et éviter autant que possible la précipitation de l'analyte pendant la détente du CO₂. Il permet, en effet, de maintenir un aérosol stable durant la nébulisation, en optimisant la formation des gouttelettes et la désolvatation dans les sources d'ions. Ce solvant d'appoint se compose généralement d'un solvant organique pur auquel on peut ajouter un additif, tel qu'un acide ou une base, pour faciliter l'ionisation, en particulier lors de l'utilisation d'un **ESI** (GAZÁRKOVÁ et al., 2022).

De manière générale, pour stabiliser les conditions d'ionisation et aider à la gestion des deux difficultés précédemment discutées, à savoir l'effet de refroidissement et la possible précipitation des composés, la pression du CO₂ doit être soigneusement contrôlée par un **régulateur de contre-pression (RCP)**. Cela permet de gérer la pression en aval et, par conséquent, d'ajuster les propriétés physiques de la phase mobile.

Plusieurs types d'interfaces ont été examinés et comparés, initialement par PINKSTON (2005) et G.-G. PERRENOUD et al. (2014a). En 2018, deux revues importantes ont été publiées par TARAFDER (2018) et GUILLARME et al. (2018), suivies d'une analyse récente par GAZÁRKOVÁ et al. (2022). Ces travaux offrent un panorama des optimisations d'interfaces pour la **SFC-SM**, en abordant les contraintes techniques et en mettant en avant les interfaces les plus performantes en termes de fiabilité, sensibilité et facilité d'utilisation dont il est possible de s'inspirer.

Aujourd'hui, les différents types d'interfaçages pour la **SFC-SM** peuvent être regroupés en cinq configurations principales. Trois de ces interfaces sont illustrées dans la **figure 2-1.6**. Elles mettent en évidence les évolutions technologiques qui ont conduit à un meilleur couplage entre la **SFC** et la **SM** (GUILLARME et al., 2018; PILAŘOVÁ et al., 2019).

L'interface A, appelée couplage direct, est la plus simple et a été largement utilisée au début de la **SFC-SM**. Cependant, elle présente une faible efficacité d'ionisation, notamment avec l'**ESI** rencontrant les problèmes dont nous avons discuté précédemment

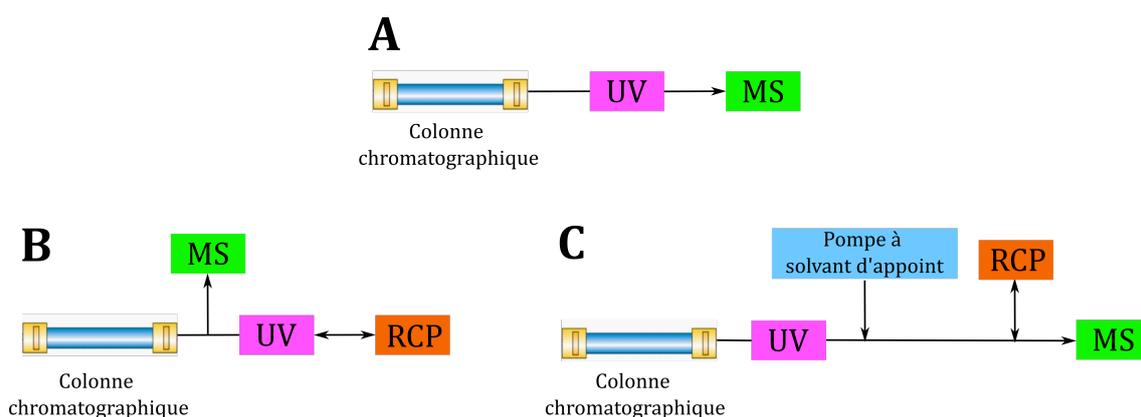


FIGURE 2-1.6 – Représentations schématiques de trois interfaces utilisées en SFC-SM. UV : spectrophotomètre UV, MS : spectromètre de masse et RCP : régulateur de contre-pression. Inspiré de GUILLARME et al. (2018).

(DUNKLE et al., 2011).

L'interface B, quant à elle, intègre un RCP pour réguler la pression dans l'interfaçage mais présente encore des problèmes de condensation des analytes.

L'interface C, commercialisée par Walters et Agilent, est la plus couramment utilisée de nos jours (GUILLARME et al., 2018). Elle est la seule à répondre à l'ensemble des exigences techniques que nous venons de discuter : la régulation de la pression dans l'ensemble de l'interfaçage grâce à un RCP, ainsi que l'ajout d'un solvant d'appoint. L'ajout de ce solvant a permis d'augmenter le signal d'ions de 5 à 30 fois sans accroître le bruit de fond, ce qui est crucial pour l'ESI. Parmi les trois interfaces, c'est actuellement la seule commercialisée.

Les deux autres interfaces, non représentées dans la figure 2-1.6, sont composées des mêmes éléments que C mais avec un agencement différent et présentent leurs propres avantages selon la technique d'ionisation utilisée et sont commercialisées par d'autres entreprises telles que Shimadzu. Elles sont cependant moins représentées dans la littérature (GUILLARME et al., 2018).

★ Couplage avec l'ESI

Les premières recherches sur le couplage SFC-SM avec l'ESI se sont concentrées sur les domaines pharmaceutiques, d'intérêt biologique et les produits naturels, mais aussi pour l'étude de la séparation de composés chiraux (LESELLIER et WEST, 2015). Ce couplage est bien adapté à ces molécules en raison de leur taille et de leur polarité. De nombreux travaux ont optimisé des paramètres comme la température, les solvants et les additifs pour améliorer la détection de certains composés (G.-G. PERRENOUD et al., 2014a ; NOVÁKOVÁ et al., 2015 ; PARR et al., 2018).

En général, l'ESI en SFC-SM couvre divers domaines d'application : contrôle du dopage, analyse pharmaceutique, environnementale, alimentaire et bio-analyse (GAZÁRKOVÁ et al., 2022).

★ Couplage avec l'APCI

Bien que l'ESI soit la plus répandue, l'APCI gagne en popularité, principalement en raison d'une meilleure sensibilité pour certains composés. Contrairement à l'ESI, l'APCI permet de traiter des débits élevés sans dilution, évitant une perte de sensibilité liée à la dilution avec le solvant d'appoint (LEMASSON et al., 2016). Le premier couplage entre SFC et l'APCI date de TYREFORS et al. (1993) et cette technique a depuis été utilisée pour l'analyse de composés non polaires comme les triacylglycérides, les tensioactifs non ioniques et les additifs polymères. Récemment, l'APCI a été employée avec succès pour des analyses de composés volatils et d'huiles végétales (DUVAL et al., 2016; FUJITO et al., 2020).

★ Couplage avec l'APPI

L'utilisation de l'APPI en SFC-SM reste rare, mais elle présente des avantages, notamment en limitant les interférences entre le solvant et l'analyte grâce à la lampe krypton, ce qui améliore le rapport signal-bruit (BOLAÑOS et al., 2004). Des dopants sont souvent ajoutés pour augmenter la sensibilité, mais cette technique reste difficile à mettre en œuvre.

Depuis les travaux de Pfizer en 2004, l'APPI a été utilisée pour la détection de contaminants environnementaux, les empreintes digitales d'absolue de fleurs, et l'identification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (RIDDELL et al., 2017; SANTERRE et al., 2018; REYMOND et al., 2021).

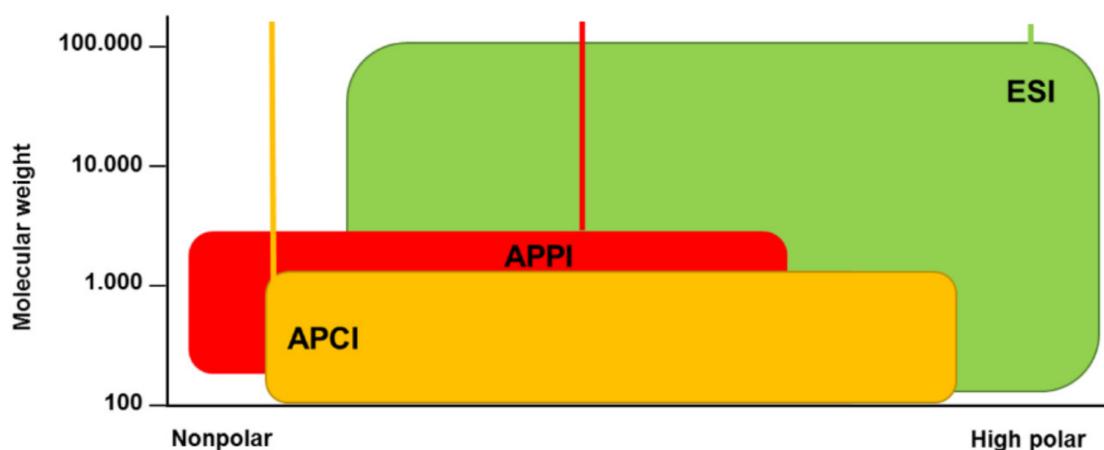


FIGURE 2-1.7 – Représentation des gammes accessibles pour différentes techniques d'ionisation lors d'un couplage SFC-SM en fonction de la masse moléculaire et de la polarité du composé analysé. L'étude a ici été réalisée sur des stéroïdes. D'après PARR et al. (2018)

★ Comparaison des sources d'ionisation

PARR et al. (2018) ont comparé les performances des sources d'IPA en SFC-SM en utilisant un ensemble de stéroïdes de polarités et de masses molaires variées. Ils concluent que l'ESI est la source la plus efficace en termes de limites de détection, de quantification et de sensibilité, en la comparant à l'APPI et à l'APCI avec l'interface C (voir figure 2-1.6). Cependant, d'autres études, comme celles de RIDDELL et al. (2017) et MÉJEAN et al. (2015), ont montré une meilleure sensibilité pour certains composés avec l'APPI et/ou l'APCI.

On peut donc en conclure que le choix de la source d'ionisation dépend largement du type de composé à analyser. La **figure 2-1.7** de PARR et al. (2018) illustre parfaitement cette idée. En effet, sur un graphique représentant la polarité des molécules en abscisse et leur masse molaire en ordonnée, il est possible d'estimer les zones optimales d'utilisation pour chaque type de source d'ions.

2-1.2.3 Utilisation de CO₂ supercritique pour la vaporisation de molécules neutres

Le couplage de la **SFC** avec du **CO_{2sc}** en utilisant la technologie des jets supersoniques a en effet précédé celui avec les sources d'ions. Les premières recherches dans ce domaine, menées par RANDALL et WAHRHAFTIG (1978) et RANDALL et WAHRHAFTIG (1981), ont introduit ce couplage en utilisant un jet supersonique continu comme source moléculaire. Ces auteurs ont employé trois fluides supercritiques différents : le CO₂, l'éthane et l'éthylène. Ils ont d'abord observé des agrégats de ces fluides, après ionisation par un faisceau d'électrons. Cette même technique a permis de détecter des molécules dissoutes dans le fluide supercritique tel que le naphthalène, l'anthracène, le triphénylbenzène, le phénanthrène et l'azobenzène.

Quelques années plus tard, les recherches se sont principalement orientées vers l'introduction directe du fluide supercritique, souvent du CO₂, mais pas exclusivement, pour transporter l'analyte d'intérêt, sans utiliser de **SFC**. Les équipes de Goates, Lubman et Ishibashi se sont intéressées aussi au couplage **SFC couplée à un jet supersonique (SFC-JS)** avec soit des jets pulsés pour les équipes de Lubman et Ishibashi (PANG et al., 1986; FUKUOKA et al., 1986), soit des jets continus pour l'équipe de Goates (GOATES et al., 1987b). Dans ces travaux, l'analyte est soit un liquide avec une pression de vapeur saturante faible, soit un solide chauffé, la phase vapeur étant transportée par le **CO_{2sc}**, ou il est directement dissous dans le **CO_{2sc}**. Dans ces configurations, l'analyte n'est cependant jamais en solution avec un autre solvant que le **CO_{2sc}** initialement.

Ces études ont démontré la possibilité de mettre en phase gaz de nombreux composés avec des polarités et des volatilités variées en utilisant des fluides supercritiques tels que le CO₂. Parmi ces composés, on trouve des hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés (FUKUOKA et al., 1986; SIN et al., 1986; GOATES et al., 1987a; IMASAKA et al., 1987), le carbazole (SIN et al., 1986; SIN et al., 1988), la benzimidazole (SIN et al., 1988), ainsi que des acides carboxyliques aromatiques polaires comme l'acide indole-3-acétique, l'acide phénylacétique et 9 de leurs dérivés (PANG et al., 1988) dont la détection est réalisée par **fluorescence induite par laser - laser-induced fluorescence (LIF)** ou par **ionisation résonante à deux photons (IR2P)**.

De plus, SIN et al. (1986) montrent qu'il est possible d'obtenir des spectres par **IR2P** résolus d'acénaphène, de phénanthrène et de carbazole en utilisant une détente pulsée de CO₂ à 180 bar et 40 °C. FUKUOKA et al. (1986) fournissent deux spectres **LIF** du pérylène en utilisant l'argon (Ar) et le **CO_{2sc}**, qui se révèlent être très similaires.

SIMONS et al. (1989) montrent la possibilité d'utiliser l'aspect chromatographique de la **SFC** avec un jet supersonique continu. Ils ont réussi, avec une **pSFC** de 1 mm, à observer sélectivement le térylène dans un échantillon de goudron de houille, en obtenant

une bonne séparation chromatographique.

Par la suite, les équipes de Goates et Lubman, qui étaient les plus avancées dans le couplage **SFC-JS**, ont cessé de se concentrer sur cette technique. Cela peut s'expliquer par l'essor considérable de la **SFC-SM** avec des sources d'ions, notamment l'**ESI**, qui a évolué jusqu'à sa commercialisation, comme nous l'avons déjà mentionné.

En 2006, ISHIUCHI et FUJII (2006) sont les premiers à utiliser la **SFC-JS** pulsée avec un co-solvant, jusqu'à 10 % de méthanol, dans la **SFC** pour l'étude du napht-1-ol par spectroscopie par **IR2P**. Ils ont conclu que cette technique permet d'obtenir une spectroscopie résolue et que l'ajout de méthanol ne perturbe pas l'effet de refroidissement du jet supersonique, mais qu'il favorise la formation d'agrégats napht-1-ol + n méthanol avec $n = 1 - 4$. Cette étude a ouvert la voie vers l'analyse de molécules de plus en plus polaires, à l'instar de la **SFC-SM** avec des sources d'ions, et a d'ailleurs conduit à un brevet (ISHIUCHI, 2006).

Par la suite, CHRISTEN et al. (2004) et CHRISTEN et al. (2008) ont démontré, en utilisant l'**EI**, que les détentes pulsées de CO_{2sc} dans le vide peuvent être utilisées pour amener en phase gazeuse des molécules peu volatiles telles que la caféine, la ménadione, l'ester tert-butylé de *L*-phénylalanine et les bases de l'ADN.

★ Étude de la température dans les détentes de CO_{2sc}

L'utilisation de techniques spectroscopiques permet notamment de quantifier la qualité du refroidissement du CO_{2sc} et de la comparer à celle d'autres fluides supercritiques en fonction de la largeur de la transition spectrale. Ainsi, FUKUOKA et al. (1986), SIN et al. (1988) et GOATES et al. (1987a) montrent que l'effet de refroidissement augmente dans l'ordre suivant : n-hexane \approx n-pentane < benzène \approx méthanol < CO₂ \approx NO₂ < Ar, pour des molécules telles que le pérylène, le naphtalène ou l'aniline. En outre, GOATES et al. (1987a) rapportent que les largeurs de raies pour les transitions du pérylène sont environ 10 fois plus larges que celles observées avec des détentes de gaz nobles. Cependant, il est à noter que cela peut dépendre de la résolution de l'ensemble du dispositif expérimental.

CHRISTEN et al. (2006) et DE DEA et al. (2009) ont également exploré les capacités de refroidissement translationnel des expansions pures de CO₂ en étudiant les distributions de vitesses dans le jet.

CHRISTEN et al. (2006), qui ont utilisé une vanne pulsée possédant une tuyère de 300 μm avec des conditions génératrices de $P_0 = 74$ bar et $T_0 = 322$ K, ont mesuré une température translationnelle remarquablement basse de 0,23 K.

D'autre part, DE DEA et al. (2009) ont examiné un jet libre continu haché mécaniquement de CO₂ formé après une tuyère de 20 μm . Ils montrent que dans des conditions de pression et de température génératrices similaires ($P_0 = 80$ bar, $T_0 = 343$ K), la température translationnelle est de 0,9 K, donc du même ordre de grandeur que celle mesurée par CHRISTEN et al. (2006).

Dans le même article, les auteurs ont aussi réalisé des études avec conditions génératrices de $P_0 = 140$ bar et $T_0 = 343$ K, qu'ils appellent des conditions de « jet de vapeur ». Pour le naphtalène dans ce type de détente, ils mesurent une température translationnelle de 0,8 K, donc similaire aux conditions précédentes. Enfin, ils ont également

exploré des conditions génératrices permettant d'obtenir ce qu'ils appellent un « jet liquide » (entrant dans la région biphasique du côté liquide du point critique) en se plaçant à $P_0 = 140$ bar et $T_0 = 323$ K. Ils obtiennent alors une température translationnelle d'environ 10 K.

Un peu plus tard, LENZER et al. (2010) montrent que le CO_{2sc} est un meilleur refroidisseur que le CO₂ gazeux, mais moins efficace que l'argon, selon la spectroscopie par IR2P du *para*-fluorotoluène. Ce qui est différent des conclusions de FUKUOKA et al. (1986) qui n'avaient trouvé que peu de différence entre l'argon et le CO_{2sc} avec des spectres LIF du pérylène. Ils donnent également une estimation de la température rotationnelle par ajustement du contour, comme montré sur la figure 2-1.8, qui est au mieux de 1 à 2 K pour l'argon et de 13 à 15 K pour le CO_{2sc} à haute pression et 50 °C.

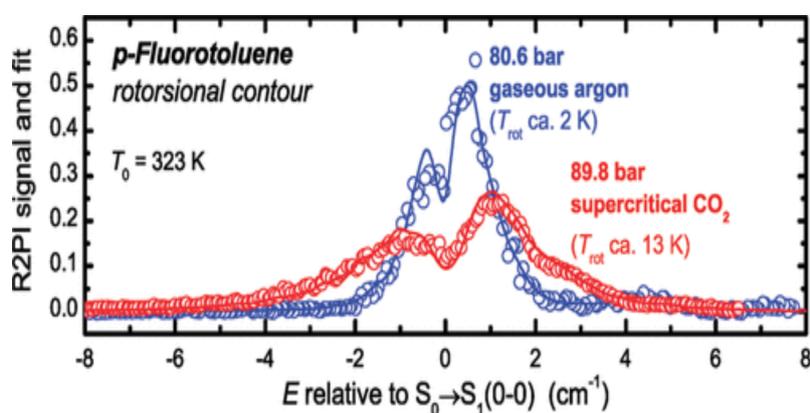


FIGURE 2-1.8 – Transition $S_0 \rightarrow S_1(0-0)$ du *para*-fluorotoluène dans l'argon (en bleu) à $P_0 = 80,6$ bar et $T_0 = 323$ K et dans le CO₂ (en rouge) à $P_0 = 89,8$ bar et $T_0 = 323$ K. D'après LENZER et al. (2010).

Comme discuté précédemment, le CO₂ n'est pas le meilleur fluide pour le refroidissement dans une détente supersonique. C'est pourquoi FUKUOKA et al. (1986) ont été les premiers à proposer l'introduction d'une zone de mélange juste après la détente du fluide supercritique avec de l'argon. Ils ont souligné que la position de cette zone de mélange dans la tuyère était cruciale pour éviter la précipitation du soluté ou un mélange insuffisant avec le gaz d'appoint. Cependant, les résultats n'ont montré qu'une légère amélioration spectroscopique. Par la suite, d'autres études, comme celles de ANDERSON et JOHNSTON (1987), GOATES et al. (1989), et SIN et al. (1992), n'ont également rapporté qu'une amélioration marginale.

★ Agrégation dans les détentes de CO_{2sc}

SMITH et al. (1986) et GOATES et al. (1987b) ont étudié plus spécifiquement la détente de CO_{2sc} dans une chambre à vide en utilisant la diffusion de la lumière d'un laser. Ils ont ainsi démontré que, lorsque le CO_{2sc} est introduit dans le vide, il ne passe pas nécessairement immédiatement à l'état gazeux, comme on pourrait le supposer. En effet, GIDDINGS et al. (1968) ont mis en évidence le problème de l'agrégation dans les détentes de fluides supercritiques. Ainsi, GOATES et SIN (1989) proposent trois types principaux d'agrégation :

1. La formation de gouttelettes liquides du fluide porteur pendant l'expansion so-

nique à l'intérieur de la tuyère.

2. La formation d'agrégats du fluide porteur et des solutés pendant l'expansion supersonique en aval de la tuyère.
3. La précipitation des molécules de soluté sous forme de particules relativement stables pendant la décompression dans la tuyère.

BONNAMY et al. (2005) a étudié la taille des agrégats de CO₂ purs en analysant les spectres infrarouges des particules issues des détonations pulsées. Ils ont montré que la taille des agrégats varie en fonction des conditions opératoires, avec des pressions génératrices allant de 100 à 400 bar et des températures de 25 à 125 °C. Le diamètre des particules est de l'ordre de 100 nm pour environ un nombre de CO₂ d'environ 10⁷.

DE DEA et al. (2009) indique que, selon les mesures d'intensité et de distribution de vitesse des agrégats de CO₂, ces derniers peuvent se former par condensation de vapeurs sursaturées dans des conditions de « jet de vapeur » et par fragmentation de liquides surchauffés dans des conditions de « jet de liquides ».

En termes d'agrégation hétérogène, PANG et al. (1986), BONNAMY et al. (2005), DE DEA et al. (2009), et LENZER et al. (2010), qui ont tous travaillé sur des jets pulsés dans des conditions de « jet de vapeur », n'ont observé la formation d'aucun agrégat mixte CO₂-soluté. Cela diffère des jets continus comme celui étudié par l'équipe de Goates, qui observe des agrégats tant que la température génératrice ne dépasse pas 200 °C (GOATES et al., 1987a).

Motivations

Les recherches sur l'utilisation du CO_{2sc} pour la vaporisation de molécules neutres et leur étude spectroscopique se sont interrompues au début des années 2010. Aucune des études menées à cette époque ne s'est intéressée au couplage avec des systèmes modernes de SFC, qui ont permis une bien meilleure gestion du CO_{2sc} grâce à l'utilisation de RCP et de pompes modernes assurant une meilleure stabilité des conditions expérimentales.

La vaporisation de biomolécules, telles que des métabolites en solution, a bien été réalisée à l'aide d'une SFC, mais uniquement sous forme d'ions. Il a également été démontré qu'il est possible de vaporiser des molécules neutres ensemencées dans le CO_{2sc} pour effectuer de la spectroscopie laser froide.

Cependant, la littérature ne mentionne pas la vaporisation de molécules neutres en solution initialement puis dissoutes dans le CO_{2sc} pour être vaporisées afin de réaliser de la spectroscopie laser, telle que la spectroscopie par IR2P.

C'est précisément cet objectif que cette partie de ma thèse vise à explorer : partir d'une solution contenant l'analyte à vaporiser, injecter cette solution dans le CO_{2sc} grâce à une SFC, puis procéder à la vaporisation pour permettre l'analyse par spectroscopie laser à double résonance.

En résumé

Cette introduction donne un aperçu des nombreuses applications possibles du CO_{2sc}, grâce à ses propriétés modulables en fonction des conditions de pression et de température, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre suivant. Nous avons évoqué deux applications importantes : la SFC, utilisée pour générer et gérer le mélange à étudier, et le RESS, phénomène qui impose une limitation concernant la concentration initiale du soluté.

L'état de l'art sur la SFC montre qu'il est possible, avec une seule SFC, d'étudier un très grand nombre de composés en modifiant uniquement la phase mobile. La plupart de ces composés peuvent être analysés par un couplage avec la spectrométrie de masse. Ainsi, l'accent a été mis sur l'interfaçage entre les sources d'ions utilisées et la SFC pour vaporiser les ions présents dans le CO_{2sc}. Les possibilités en termes de gammes de molécules ionisables, en fonction de la masse molaire et des différentes sources d'ions pour la SFC-SM, ont été abordées, montrant qu'une très large palette de composés, notamment des molécules fragiles telles que les biomolécules, peut être étudiée.

De plus, la synthèse bibliographique sur l'utilisation du CO_{2sc} pour la vaporisation de molécules neutres révèle qu'une vingtaine d'études ont abordé le sujet, réparties en deux phases principales : une première dans les années 1980, qui a permis une première caractérisation des jets supersoniques de CO₂ et leur utilisation pour la spectroscopie froide, et une seconde dans les années 2000, poursuivant le travail avec des techniques plus récentes. Ces recherches ont montré que le CO_{2sc} permet d'accéder à un refroidissement rotationnel de l'ordre de la dizaine de kelvins, certes moins bon que celui atteint par les gaz nobles, mais suffisant pour des études spectroscopiquement résolues de molécules complexes.

Bibliographie du chapitre 2-1

- ALESSI, P., CORTESI, A., KIKIC, I., FOSTER, N. R., MACNAUGHTON, S. J. et COLOMBO, I. (1996). « Particle Production of Steroid Drugs Using Supercritical Fluid Processing ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35.12, p. 4718-4726. DOI : [10.1021/ie960202x](https://doi.org/10.1021/ie960202x) (cf. p. 22).
- ANDERSON, B. D. et JOHNSTON, M. V. (1987). « Sheath Flow Jet Expansions of Liquids and Supercritical Fluids ». *Applied Spectroscopy* 41.8, p. 1358-1361 (cf. p. 34).
- ANDREWS, T. (1869). « XVIII. The Bakerian Lecture.—On the continuity of the gaseous and liquid states of matter ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 159, p. 575-590. DOI : [10.1098/rstl.1869.0021](https://doi.org/10.1098/rstl.1869.0021) (cf. p. 19).
- AWASTHI, R., BHUSHAN, B. et KULKARNI, G. T. (2020). « Chapter 9 - Concepts of nanotechnology in nanomedicine : From discovery to applications ». *Targeting Chronic Inflammatory Lung Diseases Using Advanced Drug Delivery Systems*. Sous la dir. de K. DUA, P. M. HANSBRO, R. WADHWA, M. HAGHI, L. G. PONT et K. A. WILLIAMS. Academic Press, p. 171-209. DOI : [10.1016/B978-0-12-820658-4.00009-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820658-4.00009-1) (cf. p. 22).
- BADENS, E. (2012). « Mise en forme de principes actifs pharmaceutiques en phase supercritique ». *Chimie verte*. DOI : [10.51257/a-v1-chv4010](https://doi.org/10.51257/a-v1-chv4010) (cf. p. 25).
- BECKMAN, E. J. (2004). « Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing ». *The Journal of Supercritical Fluids* 28.2, p. 121-191. DOI : [10.1016/S0896-8446\(03\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00029-9) (cf. p. 21).
- BKTESEVIC, S., KLEMAN, A. M., MARTEEL-PARRISH, A. E. et ABRAHAM, M. A. (2006). « Hydroformylation in supercritical carbon dioxide : Catalysis and benign solvents ». *The Journal of Supercritical Fluids*. A collection of papers dedicated to the memory of Prof. Aydin Akgerman 38.2, p. 232-241. DOI : [10.1016/j.supflu.2006.01.019](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.019) (cf. p. 21).
- BOLAÑOS, B., GREIG, M., VENTURA, M., FARRELL, W., AURIGEMMA, C. M., LI, H., QUENZER, T. L., TIVEL, K., BYLUND, J. M. R., TRAN, P., PHAM, C. et PHILLIPSON, D. (2004). « SFC/MS in drug discovery at Pfizer, La Jolla ». *International Journal of Mass Spectrometry*. Drug Discovery 238.2, p. 85-97. DOI : [10.1016/j.ijms.2003.11.021](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2003.11.021) (cf. p. 31).
- BONNAMY, A., HERMSDORF, D., UEBERSCHAER, R. et SIGNORELL, R. (2005). « Characterization of the rapid expansion of supercritical solutions by Fourier transform infrared spectroscopy in situ ». *Review of Scientific Instruments* 76.5, p. 053904. DOI : [10.1063/1.1899308](https://doi.org/10.1063/1.1899308) (cf. p. 35).
- BOURNE, R. A., STEVENS, J. G., KE, J. et POLIAKOFF, M. (2007). « Maximising opportunities in supercritical chemistry : the continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO₂ ». *Chemical Communications* 44, p. 4632-4634. DOI : [10.1039/B708754C](https://doi.org/10.1039/B708754C) (cf. p. 21).
- CHAPMAN, A. O., AKIEN, G. R., ARROWSMITH, N. J., LICENCE, P. et POLIAKOFF, M. (2010). « Continuous heterogeneous catalytic oxidation of primary and secondary alcohols in scCO₂ ». *Green Chemistry* 12.2, p. 310-315. DOI : [10.1039/B913434D](https://doi.org/10.1039/B913434D) (cf. p. 21).
- CHRISTEN, W., GEGGIER, S., GRIGORENKO, S. et RADEMANN, K. (2004). « Pulsed supersonic expansion of non-volatile solids ». *Review of Scientific Instruments* 75.11, p. 5048-5049. DOI : [10.1063/1.1805016](https://doi.org/10.1063/1.1805016) (cf. p. 33).
- CHRISTEN, W., KRAUSE, T. et RADEMANN, K. (2008). « Transferring pharmaceuticals into the gas phase ». *International Journal of Mass Spectrometry*. Electron-induced atomic and molecular processes : A special issue honoring Eugen Illenberger on his 65th birthday 277.1, p. 305-308. DOI : [10.1016/j.ijms.2008.04.029](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.04.029) (cf. p. 33).
- CHRISTEN, W., RADEMANN, K. et EVEN, U. (2006). « Efficient cooling in supersonic jet expansions of supercritical fluids : CO and CO₂ ». *The Journal of Chemical Physics* 125.17, p. 174307. DOI : [10.1063/1.2364505](https://doi.org/10.1063/1.2364505) (cf. p. 33).
- COCERO, M. J., MARTÍN, Á., MATTEA, F. et VARONA, S. (2009). « Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids : Fundamentals and applications ». *The Journal of Supercritical Fluids*. 20th Year Anniversary Issue of the Journal of Supercritical Fluids 47.3, p. 546-555. DOI : [10.1016/j.supflu.2008.08.015](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.015) (cf. p. 23).

- COELHO, J. P., FILIPE, R. M., PAULA ROBALO, M., BOYADZHIEVA, S., CHOLAKOV, G. S. et STATEVA, R. P. (2020). « Supercritical CO₂ extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts ». *The Journal of Supercritical Fluids* 161, p. 104825. DOI : [10.1016/j.supflu.2020.104825](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104825) (cf. p. 20).
- DE DEA, S., MILLER, D. R. et CONTINETTI, R. E. (2009). « Cluster and solute velocity distributions in free-jet expansions of supercritical CO₂ ». *The Journal of Physical Chemistry. A* 113.2, p. 388-398. DOI : [10.1021/jp805618z](https://doi.org/10.1021/jp805618z) (cf. p. 33, 35).
- DEBENEDETTI, P. G., TOM, J. W., SANG-DO, Y. et GIO-BIN, L. (1993). « Application of supercritical fluids for the production of sustained delivery devices ». *Journal of Controlled Release. Special Issue Proceedings of the Second European Symposium on Controlled Drug Delivery* 24, p. 27-44. DOI : [10.1016/0168-3659\(93\)90166-3](https://doi.org/10.1016/0168-3659(93)90166-3) (cf. p. 22).
- DUNKLE, M., VANHOENACKER, G., DAVID, F., SANDRA, P. et KENNEDYPARK, P. (2011). *Agilent 1260 Infinity SFC/MS Solution* (cf. p. 30).
- DUVAL, J., COLAS, C., PECHER, V., POUJOL, M., TRANCHANT, J.-F. et LESELLIER, É. (2016). « Contribution of Supercritical Fluid Chromatography coupled to High Resolution Mass Spectrometry and UV detections for the analysis of a complex vegetable oil – Application for characterization of a *Kniphofia uvaria* extract ». *Comptes Rendus. Chimie* 19.9, p. 1113-1123. DOI : [10.1016/j.crci.2015.11.022](https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.022) (cf. p. 31).
- FAGES, J., LOCHARD, H., RODIER, E., LETOURNEAU, J.-J. et SAUCEAU, M. (2003). « La génération de solides divisés par fluides supercritiques ». *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 81.2, p. 161-175. DOI : [10.1002/cjce.5450810201](https://doi.org/10.1002/cjce.5450810201) (cf. p. 22-24).
- FISCHER, M. et JEFFERIES, T. M. (1996). « Optimization of Nicotine Extraction from Tobacco Using Supercritical Fluid Technology with Dynamic Extraction Modeling ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44.5, p. 1258-1264. DOI : [10.1021/jf950502+](https://doi.org/10.1021/jf950502+) (cf. p. 20).
- FUJITO, Y., HAYAKAWA, Y. et BAMBA, T. (2020). « Development of a novel comprehensive analytical method for volatile compounds using supercritical fluid chromatography/mass spectrometry with a highly cross-linked styrene divinylbenzene polymer-based column ». *Journal of Chromatography A* 1626, p. 461363. DOI : [10.1016/j.chroma.2020.461363](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461363) (cf. p. 31).
- FUKUOKA, H., IMASAKA, T. et ISHIBASHI, N. (1986). « Supercritical fluid for sample introduction in supersonic jet spectrometry ». *Analytical Chemistry* 58.2, p. 375-379. DOI : [10.1021/ac00293a025](https://doi.org/10.1021/ac00293a025) (cf. p. 32-34).
- G.-G. PERRENOUD, A., VEUTHEY, J.-L. et GUILLARME, D. (2014a). « Coupling state-of-the-art supercritical fluid chromatography and mass spectrometry : From hyphenation interface optimization to high-sensitivity analysis of pharmaceutical compounds ». *Journal of Chromatography A* 1339, p. 174-184. DOI : [10.1016/j.chroma.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.03.006) (cf. p. 29, 30).
- G.-G. PERRENOUD, A., VEUTHEY, J.-L. et GUILLARME, D. (2014b). « The use of columns packed with sub-2 µm particles in supercritical fluid chromatography ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry. UHPLC : Where Are We 10 Years After Its Commercial Introduction?* 63, p. 44-54. DOI : [10.1016/j.trac.2014.06.023](https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.023) (cf. p. 26).
- GAZÁRKOVÁ, T., PLACHKÁ, K., SVEC, F. et NOVÁKOVÁ, L. (2022). « Current state of supercritical fluid chromatography-mass spectrometry ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 149, p. 116544. DOI : [10.1016/j.trac.2022.116544](https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116544) (cf. p. 24, 28-30).
- GHAZIASKAR, H. S., DANESHFAR, A. et CALVO, L. (2006). « Continuous esterification or dehydration in supercritical carbon dioxide ». *Green Chemistry* 8.6, p. 576-581. DOI : [10.1039/B518463K](https://doi.org/10.1039/B518463K) (cf. p. 21).
- GIDDINGS, J. C., MYERS, M. N., McLAREN, L. et KELLER, R. A. (1968). « High Pressure Gas Chromatography of Nonvolatile Species ». *Science* 162.3849, p. 67-73. DOI : [10.1126/science.162.3849.67](https://doi.org/10.1126/science.162.3849.67) (cf. p. 34).
- GLASSER, L. (2002). « Equations of State and Phase Diagrams ». *Journal of Chemical Education* 79.7, p. 874. DOI : [10.1021/ed079p874](https://doi.org/10.1021/ed079p874) (cf. p. 18).
- GOATES, S. R., BARKER, A. J., ZAKHARIA, H. S., KHOUBEHI, B. et SHEEN, C. W. (1987a). « Direct Supersonic Expansions of Supercritical Fluids for Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ». *Applied Spectroscopy* 41.8, p. 1392-1397. DOI : [10.1366/0003702874447356](https://doi.org/10.1366/0003702874447356) (cf. p. 32, 33, 35).

- GOATES, S. R. et SIN, C. H. (1989). « Supersonic Jet Spectroscopy Coupled to Chromatography for Very High Resolution Chemical Analysis ». *Applied Spectroscopy Reviews* 25.2, p. 81-126. doi : 10.1080/05704928908050167 (cf. p. 34).
- GOATES, S. R., SIN, C. H., SIMONS, J. K., MARKIDES, K. E. et LEE, M. L. (1989). « Supercritical fluid chromatography–supersonic jet spectroscopy : II. Capillary column SFC with a sheath-flow nozzle ». *Journal of Microcolumn Separations* 1.4, p. 207-211. doi : 10.1002/mcs.1220010409 (cf. p. 34).
- GOATES, S. R., ZABRISKIE, N. A., SIMONS, J. K. et KHOUBEHI, B. (1987b). « Detection of aerosol formation in the effluent of a supercritical fluid chromatograph ». *Analytical Chemistry* 59.24, p. 2927-2930. doi : 10.1021/ac00151a020 (cf. p. 32, 34).
- GUILLARME, D., DESFONTAINE, V., HEINISCH, S. et VEUTHEY, J.-L. (2018). « What are the current solutions for interfacing supercritical fluid chromatography and mass spectrometry? » *Journal of Chromatography B* 1083, p. 160-170. doi : 10.1016/j.jchromb.2018.03.010 (cf. p. 29, 30).
- GULZAR, A., GULZAR, A., ANSARI, M. B., HE, F., GAI, S. et YANG, P. (2020). « Carbon dioxide utilization : A paradigm shift with CO2 economy ». *Chemical Engineering Journal Advances* 3, p. 100013. doi : 10.1016/j.cej.2020.100013 (cf. p. 20, 21).
- IMASAKA, T., YAMAGA, N. et ISHIBASHI, N. (1987). « High-performance liquid chromatography with supersonic jet/laser fluorometric detection ». *Analytical Chemistry* 59.3, p. 419-422. doi : 10.1021/ac00130a009 (cf. p. 32).
- ISHIUCHI, S.-i. (2006). « Supercritical fluid jet method and supercritical fluid jet mass analysis method and device ». EP1720012A1 (cf. p. 33).
- ISHIUCHI, S.-i. et FUJII, M. (2006). « Development of a Supercritical Fluid Jet Technique for Supersonic Jet Laser Spectroscopy of Nonvolatile and Pyrolytic Molecules ». *Chemistry Letters* 35.9, p. 1044-1045. doi : 10.1246/cl.2006.1044 (cf. p. 33).
- KEHILI, M., KAMMLOTT, M., CHOURA, S., ZAMMEL, A., ZETZL, C., SMIRNOVA, I., ALLOUCHE, N. et SAYADI, S. (2017). « Supercritical CO2 extraction and antioxidant activity of lycopene and β -carotene-enriched oleoresin from tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) peels by-product of a Tunisian industry ». *Food and Bioproducts Processing* 102, p. 340-349. doi : 10.1016/j.fbp.2017.02.002 (cf. p. 20).
- KIRAN, E. et SARAF, V. P. (1990). « Polymerization of styrene in supercritical *n*-butane ». *The Journal of Supercritical Fluids*. Symposium on Supercritical Fluids 3.4, p. 198-204. doi : 10.1016/0896-8446(90)90023-F (cf. p. 21).
- KLESPPER, E., CORWIN, A. et TURNER, D. (1962). « High-pressure gas chromatography above critical temperature ». *The Journal of Organic Chemistry* 27.2, p. 700-706. doi : 10.1021/jo01049a069 (cf. p. 24).
- KNEZ, Ž., ŠKERGET, M., KNEZ HRNČIČ, M. et ČUČEK, D. (2014). « Chapter 2 - Particle Formation Using Sub- and Supercritical Fluids ». *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. Sous la dir. de V. ANIKHEEV et M. FAN. Boston : Elsevier, p. 31-67. doi : 10.1016/B978-0-444-62696-7.00002-2 (cf. p. 22).
- KNEZ, Ž., MARKOČIČ, E., NOVAK, Z. et HRNČIČ, M. K. (2011). « Processing Polymeric Biomaterials using Supercritical CO2 ». *Chemie Ingenieur Technik* 83.9, p. 1371-1380. doi : 10.1002/cite.201100052 (cf. p. 23).
- LEMASSON, E., BERTIN, S., HENNIG, P., LESELLIER, E. et WEST, C. (2016). « Comparison of ultra-high performance methods in liquid and supercritical fluid chromatography coupled to electrospray ionization – mass spectrometry for impurity profiling of drug candidates ». *Journal of Chromatography A* 1472, p. 117-128. doi : 10.1016/j.chroma.2016.10.045 (cf. p. 31).
- LENZER, T., BÜRSING, R., DITTMER, A., PANJA, S. S., WILD, D. A. et OUM, K. (2010). « Rotational and Vibrational Cooling in Pulsed High-Pressure Molecular Beam Expansions from 3 bar into the Supercritical Regime ». *The Journal of Physical Chemistry A* 114.22, p. 6377-6383. doi : 10.1021/jp9092207 (cf. p. 34, 35).
- LESELLIER, E. et WEST, C. (2015). « The many faces of packed column supercritical fluid chromatography – A critical review ». *Journal of Chromatography A* 1382, p. 2-46. doi : 10.1016/j.chroma.2014.12.083 (cf. p. 26, 30).

- LOSACCO, G. L., VEUTHEY, J.-L. et GUILLARME, D. (2021). « Metamorphosis of supercritical fluid chromatography : A viable tool for the analysis of polar compounds? » *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 141, p. 116304. DOI : [10.1016/j.trac.2021.116304](https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116304) (cf. p. 27).
- MANJARE, S. D. et DHINGRA, K. (2019). « Supercritical fluids in separation and purification : A review ». *Materials Science for Energy Technologies* 2.3, p. 463-484. DOI : [10.1016/j.mset.2019.04.005](https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.04.005) (cf. p. 20).
- MARTÍN, Á. et JOSÉ COCERO, M. (2016). « Supercritical Fluids ». *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Sous la dir. de KIRK-OTHMER. 1^{re} éd. Wiley, p. 1-28. DOI : [10.1002/0471238961.1921160504092415.a01.pub3](https://doi.org/10.1002/0471238961.1921160504092415.a01.pub3) (cf. p. 22, 24).
- MATSON, D. W., FULTON, J. L., PETERSEN, R. C. et SMITH, R. D. (1987). « Rapid expansion of supercritical fluid solutions : solute formation of powders, thin films, and fibers ». *Industrial & engineering chemistry research* 26.11, p. 2298-2306 (cf. p. 22).
- McCLAIN, R. (2017). « Chapter 1 - Milestones in Supercritical Fluid Chromatography : A Historical View of the Modernization and Development of Supercritical Fluid Chromatography ». *Supercritical Fluid Chromatography*. Sous la dir. de C. F. POOLE. Elsevier, p. 1-21. DOI : [10.1016/B978-0-12-809207-1.00001-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809207-1.00001-X) (cf. p. 24, 26).
- MÉJEAN, M., BRUNELLE, A. et TOUBOUL, D. (2015). « Quantification of tocopherols and tocotrienols in soybean oil by supercritical-fluid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407.17, p. 5133-5142. DOI : [10.1007/s00216-015-8604-7](https://doi.org/10.1007/s00216-015-8604-7) (cf. p. 31).
- MONTALBÁN, M. G. et VÍLLORA, G. (2022). « Supercritical Fluids : Properties and Applications ». *Phase Equilibria With Supercritical Carbon Dioxide - Application to the Components of a Biocatalytic Process*. IntechOpen. DOI : [10.5772/intechopen.105485](https://doi.org/10.5772/intechopen.105485) (cf. p. 19, 22-24).
- NOVÁKOVÁ, L., GRAND-GUILLAUME PERRENOUD, A., NICOLI, R., SAUGY, M., VEUTHEY, J.-L. et GUILLARME, D. (2015). « Ultra high performance supercritical fluid chromatography coupled with tandem mass spectrometry for screening of doping agents. I : Investigation of mobile phase and MS conditions ». *Analytica Chimica Acta* 853, p. 637-646. DOI : [10.1016/j.aca.2014.10.004](https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.004) (cf. p. 30).
- NOVOTNY, M. (1985). « Capillary Supercritical Fluid Chromatography ». *Journal of Chromatography Library*. Sous la dir. de M. V. NOVOTNY et D. ISHII. T. 30. Journal of Chromatography Library. Elsevier, p. 105-120. DOI : [10.1016/S0301-4770\(08\)60828-3](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)60828-3) (cf. p. 26).
- OAKES, R. S., CLIFFORD, A. A. et RAYNER, C. M. (2001). « The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry ». *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 9, p. 917-941. DOI : [10.1039/B101219N](https://doi.org/10.1039/B101219N) (cf. p. 21).
- PANG, H. M., SIN, C. H. et LUBMAN, D. M. (1988). « Supercritical fluid jet expansions of polar aromatic carboxylic acids using simple derivatization with detection by resonant two-photon ionization ». *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 43.4, p. 671-677. DOI : [10.1016/0584-8547\(88\)80089-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(88)80089-2) (cf. p. 32).
- PANG, H. M., SIN, C. H., LUBMAN, D. M. et ZORN, J. (1986). « Design of a pulsed source for supercritical fluid injection into supersonic beam mass spectrometry ». *Analytical Chemistry* 58.7, p. 1581-1583. DOI : [10.1021/ac00298a073](https://doi.org/10.1021/ac00298a073) (cf. p. 32, 35).
- PARK, H., KIM, J.-S., KIM, S., HA, E.-S., KIM, M.-S. et HWANG, S.-J. (2021). « Pharmaceutical Applications of Supercritical Fluid Extraction of Emulsions for Micro-/Nanoparticle Formation ». *Pharmaceutics* 13.11, p. 1928. DOI : [10.3390/pharmaceutics13111928](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111928) (cf. p. 20).
- PARR, M. K., WÜST, B., TEUBEL, J. et JOSEPH, J. F. (2018). « Splitless hyphenation of SFC with MS by APCI, APPI, and ESI exemplified by steroids as model compounds ». *Journal of Chromatography B* 1091, p. 67-78. DOI : [10.1016/j.jchromb.2018.05.017](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.05.017) (cf. p. 28-32).
- PENG, D.-Y. et ROBINSON, D. B. (1976). « A New Two-Constant Equation of State ». *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1, p. 59-64. DOI : [10.1021/i160057a011](https://doi.org/10.1021/i160057a011) (cf. p. 18).
- PEREDA, S., BOTTINI, S. B. et BRIGNOLE, E. A. (2002). « Phase equilibrium engineering of supercritical hydrogenation reactors ». *AIChE Journal* 48.11, p. 2635-2645. DOI : [10.1002/aic.690481123](https://doi.org/10.1002/aic.690481123) (cf. p. 21).

- PERRETTI, G., MOTORI, A., BRAVI, E., FAVATI, F., MONTANARI, L. et FANTOZZI, P. (2007). « Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters ». *The Journal of Supercritical Fluids* 40.3, p. 349-353. DOI : [10.1016/j.supflu.2006.07.020](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.020) (cf. p. 21).
- PERRUT, M. (2000). « Supercritical Fluid Applications : Industrial Developments and Economic Issues ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39.12, p. 4531-4535. DOI : [10.1021/ie000211c](https://doi.org/10.1021/ie000211c) (cf. p. 21).
- PILAŘOVÁ, V., PLACHKÁ, K., KHALIKOVA, M. A., SVEC, F. et NOVÁKOVÁ, L. (2019). « Recent developments in supercritical fluid chromatography – mass spectrometry : Is it a viable option for analysis of complex samples? » *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 112, p. 212-225. DOI : [10.1016/j.trac.2018.12.023](https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.023) (cf. p. 26-29).
- PINKSTON, J. D. (2005). « Advantages and drawbacks of popular supercritical fluid chromatography/mass interfacing approaches—a user’s perspective ». *European Journal of Mass Spectrometry (Chichester, England)* 11.2, p. 189-197. DOI : [10.1255/ejms.731](https://doi.org/10.1255/ejms.731) (cf. p. 29).
- PINKSTON, J. D., DELANEY, T. E., BOWLING, D. J. et CHESTER, T. L. (1991). « Comparison by capillary SFC and SFC-MS of soxhlet and supercritical fluid extraction of hamster feces ». *Journal of High Resolution Chromatography* 14.6, p. 401-406. DOI : [10.1002/jhrc.1240140610](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240140610) (cf. p. 28).
- PINKSTON, J. D., DELANEY, T. E., MORAND, K. L. et COOKS, R. G. (1992). « Supercritical fluid chromatography/mass spectrometry using a quadrupole mass filter/quadrupole ion trap hybrid mass spectrometer with external ion source ». *Analytical Chemistry* 64.14, p. 1571-1577. DOI : [10.1021/ac00038a013](https://doi.org/10.1021/ac00038a013) (cf. p. 28).
- RANDALL, L. G. et WAHRHAFTIG, A. L. (1978). « Dense gas chromatograph/mass spectrometer interface ». *Analytical Chemistry* 50.12, p. 1703-1705. DOI : [10.1021/ac50034a035](https://doi.org/10.1021/ac50034a035) (cf. p. 32).
- RANDALL, L. G. et WAHRHAFTIG, A. L. (1981). « Direct coupling of a dense (supercritical) gas chromatograph to a mass spectrometer using a supersonic molecular beam interface ». *Review of Scientific Instruments* 52.9, p. 1283-1295. DOI : [10.1063/1.1136785](https://doi.org/10.1063/1.1136785) (cf. p. 32).
- REVERCHON, E., AMBRUOSI, A. et SENATORE, F. (1994). « Isolation of peppermint oil using supercritical CO₂ extraction ». *Flavour and Fragrance Journal* 9.1, p. 19-23. DOI : [10.1002/ffj.2730090105](https://doi.org/10.1002/ffj.2730090105) (cf. p. 21).
- REVERCHON, E. et DE MARCO, I. (2006). « Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter ». *The Journal of Supercritical Fluids*. A collection of papers dedicated to the memory of Prof. Aydin Akgerman 38.2, p. 146-166. DOI : [10.1016/j.supflu.2006.03.020](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020) (cf. p. 21).
- REYMOND, C., LE MASLE, A., COLAS, C. et CHARON, N. (2021). « A three-dimensional semi-quantitative method to monitor the evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from vacuum gas oil feedstocks to lighter products ». *Fuel* 296, p. 120175. DOI : [10.1016/j.fuel.2021.120175](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120175) (cf. p. 31).
- RIDDELL, N., BAVEL, B. van, ERICSON JOGSTEN, I., MCCRINDLE, R., MCALEES, A. et CHITTIM, B. (2017). « Coupling supercritical fluid chromatography to positive ion atmospheric pressure ionization mass spectrometry : Ionization optimization of halogenated environmental contaminants ». *International Journal of Mass Spectrometry* 421, p. 156-163. DOI : [10.1016/j.ijms.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.07.005) (cf. p. 31).
- SAITO, M. (2013). « History of supercritical fluid chromatography : Instrumental development ». *Journal of Bioscience and Bioengineering* 115.6, p. 590-599. DOI : [10.1016/j.jbiosc.2012.12.008](https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2012.12.008) (cf. p. 26).
- SANTERRE, C., VALLET, N. et TOUBOUL, D. (2018). « Fingerprints of flower absolutes using supercritical fluid chromatography hyphenated with high resolution mass spectrometry ». *Journal of Chromatography B* 1092, p. 1-6. DOI : [10.1016/j.jchromb.2018.05.016](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.05.016) (cf. p. 31).
- SHELDON, R. A. et WOODLEY, J. M. (2018). « Role of Biocatalysis in Sustainable Chemistry ». *Chemical Reviews* 118.2, p. 801-838. DOI : [10.1021/acs.chemrev.7b00203](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00203) (cf. p. 21).
- SIMONS, J. K., SIN, C. H., ZABRISKIE, N. A., LEE, M. L., GOATES, S. R. et FIELDS, S. M. (1989). « Supercritical fluid chromatography–supersonic jet spectroscopy : I. Microcolumns and direct expansions ». *Journal of Microcolumn Separations* 1.4, p. 200-206. DOI : [10.1002/mcs.1220010408](https://doi.org/10.1002/mcs.1220010408) (cf. p. 32).
- SIN, C. H., PANG, H. M. et LUBMAN, D. M. (1988). « High-Pressure Fluid Injection in Supersonic Beam Mass Spectrometry With Resonant Two-Photon Ionization ». *Instrumentation Science & Technology* 17.1-2, p. 87-111. DOI : [10.1080/10739148808543668](https://doi.org/10.1080/10739148808543668) (cf. p. 32, 33).

- SIN, C. H., LINFORD, M. R. et GOATES, S. R. (1992). « Supercritical fluid/supersonic jet spectroscopy with a sheath-flow nozzle ». *Analytical Chemistry* 64.2, p. 233-238. doi : [10.1021/ac00026a027](https://doi.org/10.1021/ac00026a027) (cf. p. 34).
- SIN, C. H., PANG, H. M., LUBMAN, D. M. et ZORN, J. (1986). « Supercritical carbon dioxide injection in supersonic beam mass spectrometry ». *Analytical Chemistry* 58.2, p. 487-490. doi : [10.1021/ac00293a051](https://doi.org/10.1021/ac00293a051) (cf. p. 32).
- SMITH, R. D., FULTON, J. L., PETERSEN, R. C., KOPRIVA, A. J. et WRIGHT, B. W. (1986). « Performance of capillary restrictors in supercritical fluid chromatography ». *Analytical Chemistry* 58.9, p. 2057-2064. doi : [10.1021/ac00122a028](https://doi.org/10.1021/ac00122a028) (cf. p. 34).
- STEPHENSON, P., LICENCE, P., ROSS, S. K. et POLIAKOFF, M. (2004). « Continuous catalytic asymmetric hydrogenation in supercritical CO₂ ». *Green Chemistry* 6.10, p. 521-523. doi : [10.1039/B411955J](https://doi.org/10.1039/B411955J) (cf. p. 21).
- TANNEUR, V. (2006). « Etude d'un contacteur à lit fluidisé en CO₂ sous pression : Application à l'enrobage par le procédé RESS ». These de doctorat. Montpellier 2 (cf. p. 23).
- TARAFDER, A. (2016). « Metamorphosis of supercritical fluid chromatography to SFC : An Overview ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry. Theory and Practice of Chromatography, Dedicated to the Life and Work of Georges Guiochon* 81, p. 3-10. doi : [10.1016/j.trac.2016.01.002](https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.002) (cf. p. 26).
- TARAFDER, A. (2018). « Designs and methods for interfacing SFC with MS ». *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 1091, p. 1-13. doi : [10.1016/j.jchromb.2018.05.003](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.05.003) (cf. p. 29).
- TAYLOR, L. T. (2009). « Supercritical fluid chromatography for the 21st century ». *The Journal of Supercritical Fluids. 20th Year Anniversary Issue of the Journal of Supercritical Fluids* 47.3, p. 566-573. doi : [10.1016/j.supflu.2008.09.012](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.012) (cf. p. 26).
- TENG, L., BAI, J., LI, Y. et WANG, C. (2021). « An Experiment on Flashing-Spray Jet Characteristics of Supercritical CO₂ from Various Orifice Geometries ». *Frontiers in Energy Research* 9. doi : [10.3389/fenrg.2021.697031](https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.697031) (cf. p. 28).
- THIÉBAUT, D. (2016). « Chromatographie en phase supercritique ». *Techniques d'analyse*. doi : [10.51257/a-v4-p1460](https://doi.org/10.51257/a-v4-p1460) (cf. p. 19, 20).
- TOUR, C. C. de la (1823). « Nouvelle note sur les effets qu'on obtient par l'application simultanée de la chaleur et de la compression a certains liquides ». *Ann. Chim. Phys* 22, p. 410-415 (cf. p. 19).
- TUTEK, K., MASEK, A., KOSMALSKA, A. et CICHOSZ, S. (2021). « Application of Fluids in Supercritical Conditions in the Polymer Industry ». *Polymers* 13.5, p. 729. doi : [10.3390/polym13050729](https://doi.org/10.3390/polym13050729) (cf. p. 20, 21).
- TYREFORS, L. N., MOULDER, R. X. et MARKIDES, K. E. (1993). « Interface for open tubular column supercritical fluid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry ». *Analytical Chemistry* 65.20, p. 2835-2840. doi : [10.1021/ac00068a021](https://doi.org/10.1021/ac00068a021) (cf. p. 31).
- VELDE, B. van de, GUILLARME, D. et KOHLER, I. (2020). « Supercritical fluid chromatography – Mass spectrometry in metabolomics : Past, present, and future perspectives ». *Journal of Chromatography B* 1161, p. 122444. doi : [10.1016/j.jchromb.2020.122444](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122444) (cf. p. 27).
- YAMAGUCHI, K. (2003). « Cold-spray Ionization Mass Spectrometry : Principle and Applications ». *Journal of mass spectrometry : JMS* 38, p. 473-90. doi : [10.1002/jms.488](https://doi.org/10.1002/jms.488) (cf. p. 29).
- ZABOT, G. L. (2020). « Decaffeination using supercritical carbon dioxide ». *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. Elsevier, p. 255-278. doi : [10.1016/B978-0-12-817388-6.00011-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817388-6.00011-8) (cf. p. 21).
- ZHANG, Y., DAVIS, D. A., ABOUFOTOUH, K., WANG, J., WILLIAMS, D., BHAMBHANI, A., ZAKREWSKY, M., MANIRUZZAMAN, M., CUI, Z. et WILLIAMS, R. O. (2021). « Novel formulations and drug delivery systems to administer biological solids ». *Advanced Drug Delivery Reviews* 172, p. 183-210. doi : [10.1016/j.addr.2021.02.011](https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.02.011) (cf. p. 22).
- ZOSEL, K. (1974). *Process for recovering caffeine - US Patent* (cf. p. 21).

Méthodologie pour la vaporisation de molécules assistée par CO₂ supercritique

Sommaire

2-2.1 Préparation et gestion du mélange ternaire

2-2.1.1 Propriétés du CO₂ supercritique

2-2.1.2 Description de la chromatographie à fluide supercritique : génération et gestion du CO₂ supercritique en amont de la vanne pulsée

2-2.2 Détente dans le vide grâce à une vanne pulsée

2-2.2.1 Détente supersonique d'un gaz

2-2.2.2 Détente supersonique d'une phase supercritique

2-2.2.3 Mise en œuvre expérimentale de la détente

2-2.2.4 Composition du mélange ternaire détendu

2-2.3 Spectroscopie laser utilisée pour la caractérisation des espèces formées

2-2.3.1 Spectroscopie d'ionisation résonante à deux photons

2-2.3.2 Analyses du contour rotationnel

2-2.4 Dispositif expérimental

2-2.4.1 Laser UV

2-2.4.2 Détection des ions formés : double spectromètre de masse à temps de vol

2-2.4.3 Synchronisation

2-2.4.4 Acquisition

2-2.4.5 Montage expérimental complet

Bibliographie du chapitre 2-2

Ce chapitre a pour objectif de décrire l'ensemble du dispositif expérimental utilisé dans les chapitres suivants. L'objectif est de préparer du CO₂ supercritique (CO_{2sc}) ensemencé par la solution contenant l'analyte, de détendre le mélange ternaire dans le vide grâce à une vanne pulsée, puis de l'analyser spectroscopiquement en phase gazeuse. Chaque section décrira en détail chacune des étapes de ce processus.

L'ensemble du travail présenté s'inscrit dans le cadre du projet ANR VapoBio (ANR-20-CE29-0016). Ce projet inclut également la conception d'une source de vaporisation continue assistée par CO₂ supercritique sur la ligne DESIRS au synchrotron Soleil. J'ai

ainsi participé en partie à la conception et aux essais de cette source lors de plusieurs rencontres et temps de faisceau et avec l'équipe de Laurent Nahon et Gustavo Garcia-Macias que je ne détaillerai pas dans ce manuscrit.

2-2.1 Préparation et gestion du mélange ternaire

Comme expliqué au début de ce chapitre et dans le chapitre précédent, notre objectif est de vaporiser un analyte neutre initialement présent en solution. Seules quelques études ont exploré la détente de mélanges ternaires : analyte, solvant et CO₂, avec du CO_{2sc}, comme mentionné dans le chapitre 2-1, mais jamais en partant d'une solution (ANDERSON et JOHNSTON, 1987; ISHUCHI et FUJII, 2006). Dans ces travaux précédents, le solvant supplémentaire n'était ajouté qu'en tant que co-solvant pour modifier la polarité de la phase mobile.

Pour y parvenir, l'idée est d'injecter la solution dans le CO_{2sc}, qui transporte l'analyte jusqu'à la détente dans le vide assurée par une vanne pulsée. Lors de cette injection, un mélange ternaire se forme. Cette section se consacre à décrire les propriétés spécifiques du CO_{2sc} pertinentes pour cette étude, ainsi que le dispositif employé pour la préparation, le contrôle et le transport de ce mélange ternaire jusqu'à la vanne pulsée.

2-2.1.1 Propriétés du CO₂ supercritique

Le CO_{2sc} possède des propriétés intermédiaires entre celles du liquide et du gaz comme présenté dans le chapitre 2-1. Dans la zone supercritique, ces propriétés évoluent de manière continue, sans qu'il n'y ait de frontière nette entre deux états. Bien que ces variations soient continues, elles peuvent être très importantes, comme nous allons le voir par la suite.

Nous allons maintenant décrire deux caractéristiques essentielles : la dissolution de la solution dans le CO_{2sc} et son transport. Ces aspects sont importants pour obtenir un mélange ternaire homogène et pour assurer son transport jusqu'à la vanne pulsée.

2-2.1.1.1 Le CO₂ supercritique : un solvant à « géométrie variable »

Dans cette partie, nous aborderons la capacité du CO_{2sc} à dissoudre un soluté liquide ou solide, de manière comparable à un solvant au sens commun. Cette capacité peut être associée à la solubilité d'un soluté spécifique dans cette phase.

CHRASIL (1982) propose une équation semi-empirique de la solubilité des solides et des liquides dans le CO_{2sc} :

$$\ln(S) = \gamma \cdot \ln(\rho_{\text{CO}_2}) + \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (2-2.1)$$

Avec S la solubilité, ρ_{CO_2} la masse volumique du CO₂, α , β et γ des coefficients ajustés empiriquement et T la température. α dépend de l'enthalpie de solvatation et de vaporisation et β dépend de la masse molaire du soluté.

La solubilité est donc directement liée à la masse volumique du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ dont les variations, en fonction de la pression et de la température, sont représentées sur la *figure 2-2.1*. On observe sur cette figure que la masse volumique du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ augmente avec la pression à température constante. On peut en déduire que la solubilité d'un soluté dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ suit également cette tendance, selon l'équation 2-2.1. Les données sur la solubilité de la cétirizine dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$, montré dans la *figure 2-2.2*, le confirment. Qualitativement, lors d'une augmentation de pression à température constante, la masse volumique du fluide se rapproche de plus en plus de celle d'un liquide plutôt que d'un gaz, ce qui favorise une meilleure dissolution du soluté.

À pression constante, une augmentation de la température a un effet inverse sur la masse volumique du $\text{CO}_{2\text{sc}}$, ce qui, *a priori*, réduit la solubilité du composé. Cependant, ce phénomène est plus complexe, comme le montre la formule de Chrastil. En effet, comme l'explique MARTÍN et JOSÉ COCERO (2016) la pression de vapeur saturante du soluté augmente également avec la température, jouant ainsi un rôle antagoniste dans le processus de dissolution. Ce phénomène, appelé phénomène de « croisement », résulte de ces deux effets concurrents de la température. La *figure 2-2.2* illustre ce phénomène : à haute pression, une augmentation de température provoque une augmentation de la solubilité de la cétirizine, alors qu'à basse pression, l'effet est inverse. Le passage de l'un à l'autre se fait à partir d'une pression appelée pression de croisement.

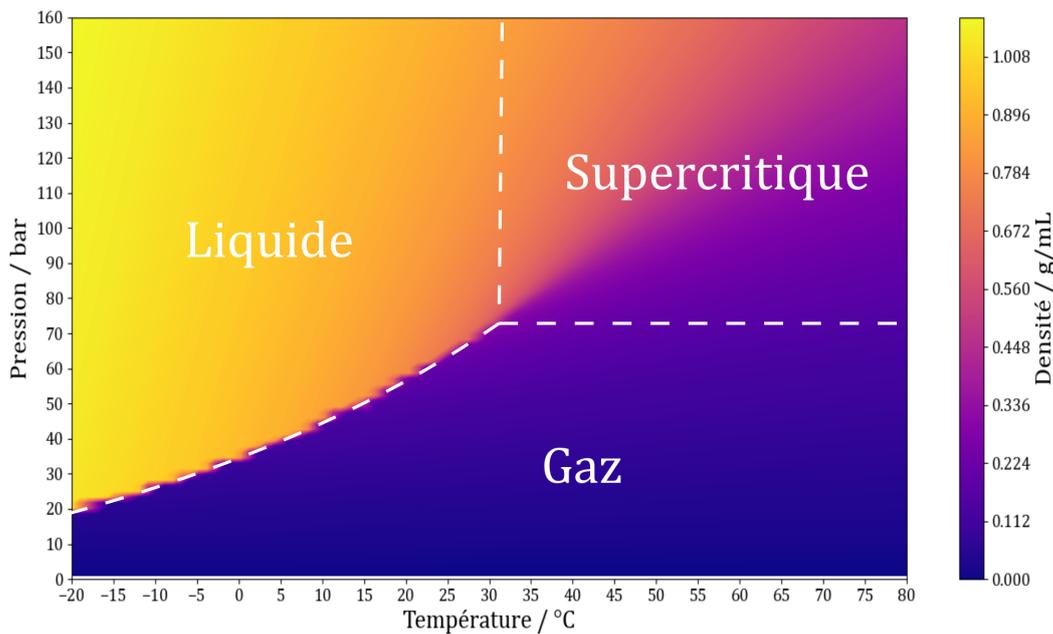


FIGURE 2-2.1 – Carte 2D montrant l'évolution de la masse volumique du CO_2 en fonction de la pression et de la température. D'après les valeurs données par : LINSTROM (1997) et SPAN et WAGNER (1996).

De façon qualitative, la *figure 2-2.3* permet de mettre en image le comportement intermédiaire du $\text{CO}_{2\text{sc}}$. Lorsque l'on considère un solide en contact avec un gaz, les interactions entre le solide et le gaz sont très faibles, ce qui empêche une dissolution de manière significative (voir le cartouche **a** de la *figure 2-2.3*). En revanche, en phase li-

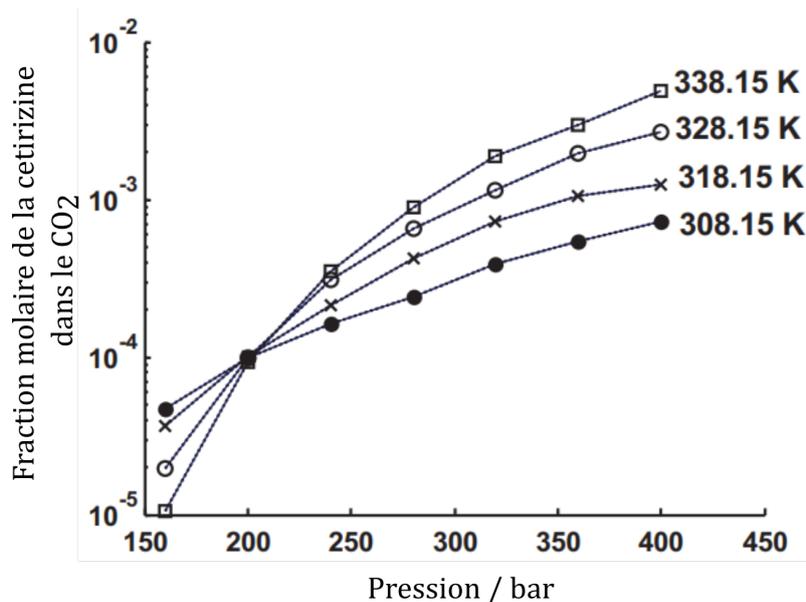


FIGURE 2-2.2 – Solubilité de la cétirizine à différentes pressions et températures dans le CO_{2sc}. Adaptée de : HEZAVE et al. (2011).

quide, les interactions entre soluté et solvant sont telles que la dissolution est importante, conduisant à une solution homogène composée d'une seule phase (voir le cartouche **c** de la figure 2-2.3). Pour un fluide supercritique à pression et température constante, la masse volumique est intermédiaire : elle est inférieure à celle d'une phase liquide mais nettement supérieure à celle d'une phase gazeuse. Les agrégats formés autour des molécules de soluté dans cette phase montrent une densité locale élevée et une dissolution relative (voir le cartouche **b** de la figure 2-2.3). À faibles concentrations de soluté, on observe la formation d'une solution homogène.

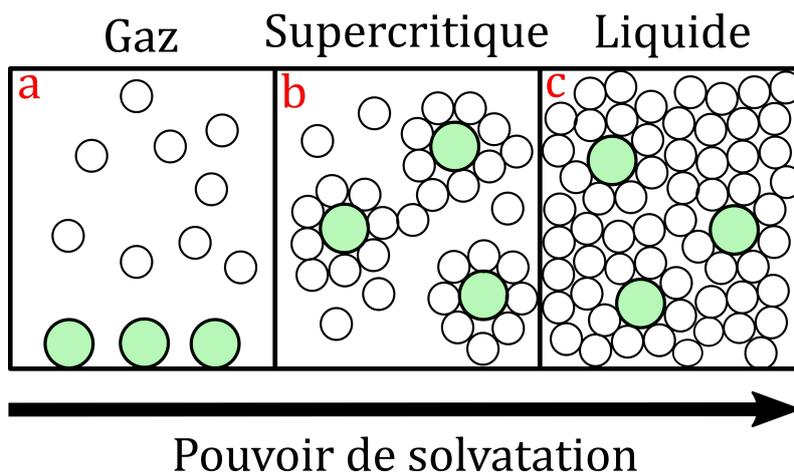


FIGURE 2-2.3 – Schéma de la dissolution d'un soluté solide par le CO₂ suivant son état. Cercle vert : soluté et Cercle blanc : CO₂. Inspiré de OAKES et al. (2001).

Bien que le CO₂ soit considéré comme un solvant apolaire en raison de son mo-

ment dipolaire électrique nul, il possède néanmoins un moment quadripolaire élevé, lui conférant une certaine affinité pour les solutés polaires, rendant ainsi leur dissolution possible (RAVEENDRAN et al., 2005). De plus, sachant que les variations de pression et de température influencent fortement la solubilité des solutés dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$, le terme de solvant à « géométrie variable » prend tout son sens.

2-2.1.1.2 Propriétés de transport du CO_2 supercritique

Les propriétés de transport du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ sont principalement caractérisées par sa viscosité dynamique, une grandeur importante pour notre dispositif. En effet, la viscosité dynamique affecte directement la vitesse de diffusion du mélange ternaire ainsi que les gradients de pression observés dans la *chromatographie à phase supercritique - supercritical fluid chromatography (SFC)*.

La diffusion est le processus par lequel les molécules de soluté se déplacent d'une région de haute concentration vers une région de basse concentration. Ce phénomène est ici quantifié par le coefficient de diffusion D_m , dont les valeurs varient entre 10^{-8} et $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la plupart des composés étudiés (SPRINGSTON et NOVOTNY, 1984; SASSIAT et al., 1987). Ce coefficient est influencé par plusieurs grandeurs qui sont principalement la viscosité dynamique η du $\text{CO}_{2\text{sc}}$, sa masse volumique mais aussi la masse molaire du soluté.

La viscosité dynamique joue un rôle clé en modifiant la vitesse à laquelle les solutés diffusent. En effet, la diffusion d'une espèce dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ est inversement proportionnelle à la viscosité dynamique, comme l'indiquent les relations de Wilke et Chang (SASSIAT et al., 1987). Ainsi, pour la SFC, il est avantageux de travailler avec des valeurs plutôt faibles de viscosité dynamique.

La figure 2-2.4 montre que la viscosité dynamique du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ est de 5 à 20 fois inférieure à celle des liquides. Toutefois, cette valeur peut varier considérablement près du point critique, avec des changements mineurs de pression ou de température, principalement dans la zone $1 < \frac{T(\text{K})}{T_c(\text{K})} < 2$ et $P > P_c$ (MARTÍN et JOSÉ COCERO, 2016). Une augmentation de la pression à température constante entraîne une hausse de la viscosité, tandis qu'une augmentation de la température à pression constante provoque une diminution de celle-ci. En conséquence, la diffusion d'une espèce dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ aura un comportement inverse à celui de la viscosité.

Ainsi, une viscosité plus faible que le liquide, typique des phases supercritiques, permet une diffusion plus efficace des solutés comparée à celle observée dans les liquides. Cela facilite le transfert de quantité de mouvement et de matière, une caractéristique particulièrement importante pour obtenir des séparations efficaces dans les applications de SFC.

2-2.1.1.3 Le CO_2 : un gaz ou un liquide ?

En fonction des caractéristiques que nous venons de discuter, le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ peut présenter des propriétés à la fois de gaz et de liquide selon les conditions de pression et de température. Comme le montrent les variations de viscosité et de masse volumique

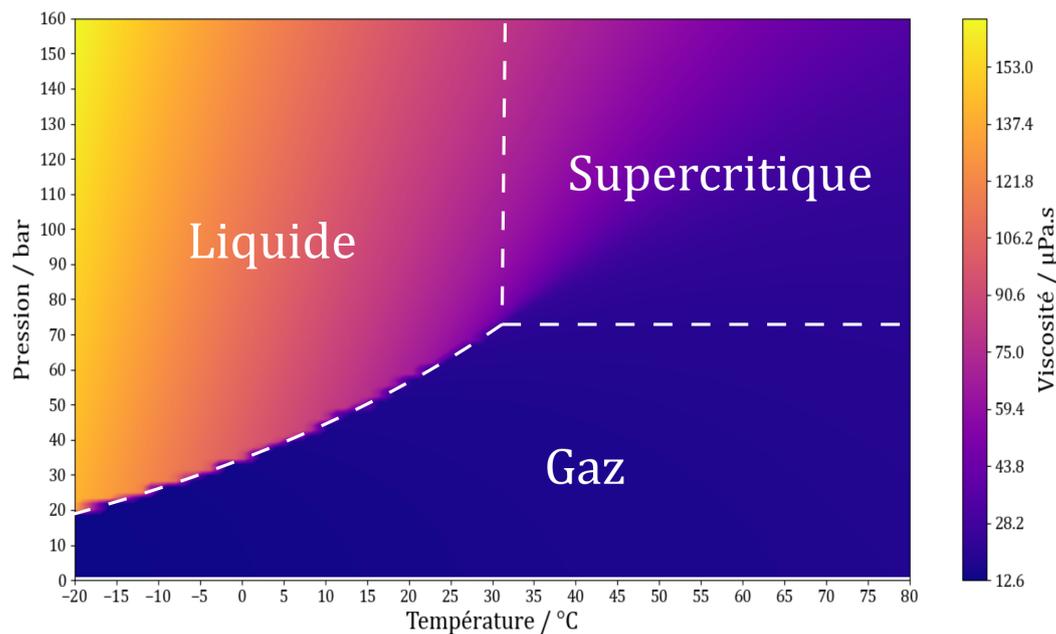


FIGURE 2-2.4 – Carte 2D montrant l'évolution de la viscosité dynamique du CO₂ en fonction de la pression et de la température. D'après les valeurs données par : LINSTROM (1997) et SPAN et WAGNER (1996).

observées sur les figure 2-2.4 et figure 2-2.1, il est possible d'identifier deux zones aux contours intrinsèquement flous sur chaque carte : l'une où le CO_{2sc} possède des propriétés proches de celles d'un liquide, et l'autre où il présente des propriétés similaires à celles d'un gaz. Cependant, il est important de noter que cette transition entre les propriétés de liquide et de gaz ne se superpose pas parfaitement pour les deux grandeurs susmentionnées.

Comme le souligne SARIC et al. (2022), la transition entre les régions de type CO₂ supercritique ayant les propriétés d'un liquide (CO_{2sc-L}) et de type CO₂ supercritique ayant les propriétés d'un gaz (CO_{2sc-G}) se produit le long d'une ligne dont la nature et la définition restent encore sujettes à débat scientifique.

Cette ligne de transition entre les deux types de CO_{2sc} est appelée ligne de Widom. Selon BANUTI et al. (2020), cette ligne est significative jusqu'à environ 10 fois la pression critique. Elle est également connue sous les noms de ligne pseudo-critique, pseudo-spinodale ou pseudo-ébullition, car elle évoque un changement d'état liquide-gaz (BANUTI, 2015). Plusieurs définitions coexistent dans la littérature (PLOETZ et SMITH, 2019). Cette ligne peut être définie en identifiant les extrémums ou les points d'inflexion des grandeurs thermodynamiques dans la zone supercritique (IMRE et al., 2019; BANUTI et al., 2017; SARIC et al., 2022), telles que :

- la masse volumique ρ ;
- la capacité calorifique à pression constante c_P ;
- la capacité calorifique à volume constant c_V ;
- la compressibilité isotherme κ_T ;

- la compressibilité isentropique κ_S ;
- le coefficient de dilatation thermique isobare α_p ;
- la vitesse du son dans le milieu c_S .

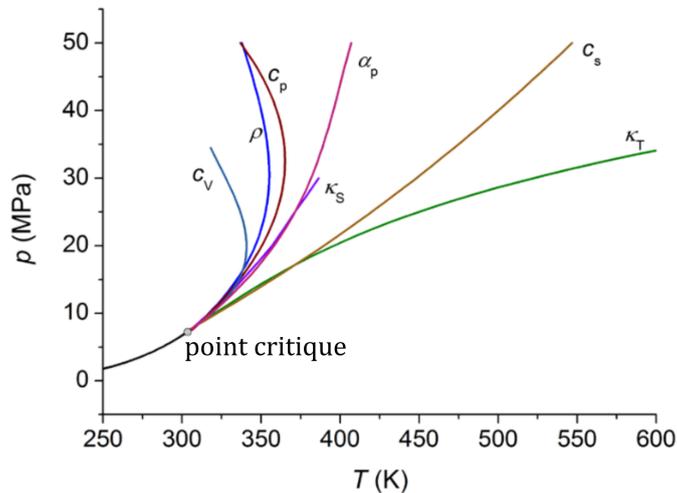


FIGURE 2-2.5 – Lignes de Widom pour la capacité calorifique à volume constant c_V , la masse volumique ρ , la capacité calorifique à pression constante c_P , le coefficient de dilatation thermique isobare α_p , la compressibilité isentropique κ_S , la vitesse du son c_S et la compressibilité isotherme κ_T pour le CO_2 . Ces lignes sont calculées suivant les équations de SPAN et WAGNER (1996). La ligne noire représente la courbe de saturation terminée par le point critique. Adapté de IMRE et al. (2019).

En effet, comme le montre la figure 2-2.5, chaque ligne définie soit par l'extrémum, soit par le point d'inflexion d'une grandeur thermodynamique crée des trajectoires distinctes qui se confondent en une droite près du point critique, puis divergent progressivement en s'en éloignant. C'est pourquoi les concepts de région de Widom ou de delta de Widom ont été introduits (MAREEV et al., 2020; HA et al., 2018). La région de Widom désigne une plage de température et de pressions au-dessus du point critique où diverses lignes de Widom peuvent être observées.

Les critères basés sur les propriétés de transport, telles que le minimum de la viscosité cinématique, peuvent également contribuer à définir cette ligne. Dans la région de Widom, les propriétés de transport peuvent varier de manière significative avec une variation de température de seulement quelques kelvins (CHATWELL et al., 2021).

Comme on peut le voir sur la figure 2-2.5, lorsque l'on reste proche du point critique, on peut observer que les lignes se confondent et donc il est possible de définir une seule ligne de Widom qui est proche du prolongement avec la ligne d'équilibre liquide-gaz avant le point critique, comme représenté sur la figure 2-2.6. Ainsi, il est possible de déterminer la zone où le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ se comporte comme un $\text{CO}_{2\text{sc-L}}$ ou un $\text{CO}_{2\text{sc-G}}$, comme illustré sur la figure 2-2.6.

Pour maintenir de bonnes propriétés de solubilité des analytes dissous dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$, il sera nécessaire de se situer dans la zone de $\text{CO}_{2\text{sc-L}}$ pour conserver une densité de $\text{CO}_{2\text{sc}}$ proche du liquide, mais aussi de rester à une pression inférieure à la pression

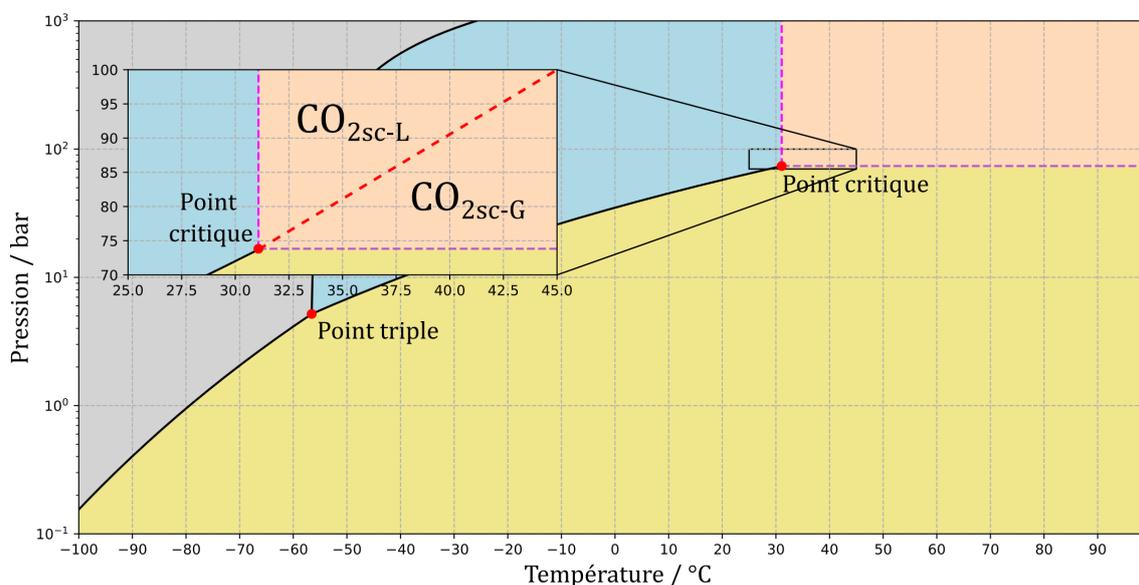


FIGURE 2-2.6 – Diagramme P, T avec zoom sur le début de la zone supercritique faisant apparaître la ligne de Widom et les zones de CO_{2sc-L} ou de CO_{2sc-G} . Courbe rouge pointillée rouge : ligne de Widom.

de croisement définit dans la sous-sous-section 2-2.1.1.1. En effet, nous souhaitons utiliser le CO_{2sc} pour y injecter une solution contenant l'analyte et la transporter jusqu'à la vanne pulsée. Lors de cette étape, un mélange ternaire est formé, comme discuté précédemment. Plusieurs études ont exploré les mélanges binaires (KIRAN et al., 2000) et ternaires (KIRAN et al., 2000; FONSECA et al., 2011; BALBINOT FILHO et al., 2023; DOHRN et al., 2024) montrant que chaque mélange possède sa propre complexité, surtout pour la modélisation des propriétés thermodynamiques. Bien que chaque mélange soit unique, ces études montrent que, selon la proportion de soluté dans le CO_{2sc} , les propriétés thermodynamiques peuvent être plus ou moins modifiées, parfois de manière significative, notamment en ce qui concerne les coordonnées du point critique. Cependant, dans le cas présent, le CO_2 est largement majoritaire, ainsi les changements induits par les deux autres constituants sont considérés comme des perturbations mineures. Comme nous le verrons par la suite, l'analyte et le solvant ne représentent respectivement que 0,03 % et 0,2 % au maximum. Ainsi, tout au long de ce chapitre et des suivants, nous assimilerons les propriétés thermodynamiques du mélange ternaire à celles du CO_2 .

Nous allons maintenant examiner le dispositif permettant la génération, la gestion et l'ensemencement du CO_{2sc} afin de former le mélange ternaire qui sera acheminé à la vanne pulsée.

2-2.1.2 Description de la chromatographie à fluide supercritique : génération et gestion du CO₂ supercritique en amont de la vanne pulsée

Le CO_{2sc} utilisé dans cette nouvelle source de vaporisation est généré et géré en amont de la zone de détente par une SFC.

Cette SFC est composée de différents modules commercialisés par l'entreprise Jasco. Ces modules sont présentés sur la figure 2-2.7.

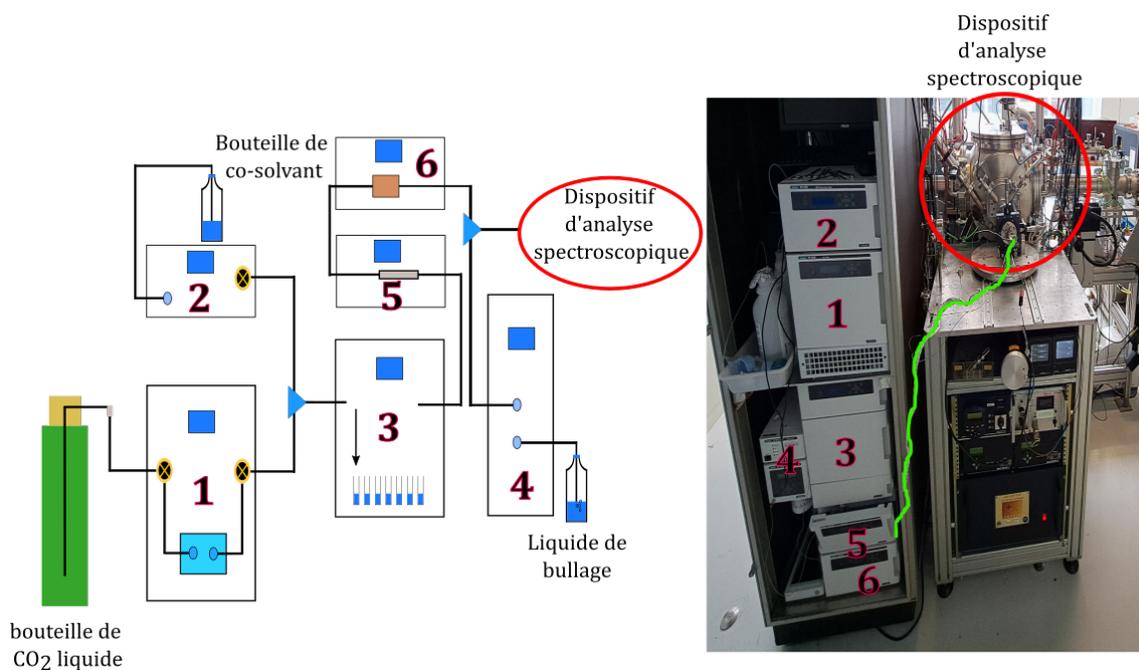


FIGURE 2-2.7 – Schéma et photo de la SFC. 1 : pompe à CO₂, 2 : pompe à co-solvant, 3 : échantillonneur, 4 : RCP, 5 : four à colonne chromatographique et 6 : spectrophotomètre UV-Visible. Courbe verte : ligne de transfert de la SFC vers le dispositif d'analyse spectroscopique.

Les différents modules et leurs fonctions sont :

- La pompe à CO₂ (1) qui pompe du CO₂ liquide, en équilibre avec la vapeur à température ambiante (environ 54 bar), pour l'amener à une pression compatible avec les conditions supercritiques du CO₂. Ce module permet d'imposer un débit de CO₂ au sein du circuit de la SFC. Le débit peut être ajusté entre 0,01 et 7,0 mL · min⁻¹ avec des incréments possibles de 0,01 mL · min⁻¹.
- La pompe à co-solvant (2) permet d'ajouter un co-solvant au CO_{2sc} pour modifier sa polarité et donc son pouvoir de solvation. Ce co-solvant, qui peut être tout solvant organique, est mélangé en sortie de la pompe à CO₂ (1). (non utilisée pour les études menées dans le cadre de cette thèse)
- Le RCP (4) régule la pression dans l'ensemble de la SFC. Il est possible d'imposer une pression de 10 à 500 bar, avec une régulation précise à 2 %.
- L'échantillonneur (3) permet de prélever de 0,1 à 20 µL dans un flacon placé dans la porte-échantillon pouvant contenir jusqu'à 100 flacons. La quantité prélevée est

injectée dans une boucle d'injection de 20 µL, permettant un premier mélange avec le CO_{2sc}. La boucle est ensuite ouverte pour que le mélange soit injecté dans la SFC.

- Le four à colonne chromatographique (5) offre la possibilité d'ajouter une colonne chromatographique thermostatée. (non utilisé pour les études menées dans le cadre de cette thèse)
- Le spectrophotomètre (6) installé après la colonne chromatographique peut être utilisé pour réaliser des spectres UV-Visible entre 190 et 600 nm ou pour enregistrer des chromatogrammes à longueur d'onde fixe.

L'ensemble des tubes qui relie les modules de la SFC et aussi la SFC au dispositifs d'analyse spectroscopique sont des capillaires en aciers inoxydables de diamètre interne entre 50 µm et 1 mm.

Il convient de noter qu'aucune colonne chromatographique ne sera utilisée dans cette thèse, ce qui signifie que le module du four ne sera pas employé. En conséquence, il n'y a pas de séparation du mélange ternaire composé de CO_{2sc}, de solvant et de soluté. Le temps de rétention observé sur un chromatogramme est uniquement dû au passage dans le circuit de la SFC.

Nous avons opté pour ce type de dispositif commercial car la génération, la gestion et l'ensemencement du CO_{2sc} y sont parfaitement maîtrisés.

2-2.2 Détente dans le vide grâce à une vanne pulsée

Pour réaliser la spectroscopie UV laser avec une résolution de l'ordre du cm⁻¹ sur des molécules neutres isolées, il est essentiel de les amener en phase gazeuse pour les étudier de manière isolée et de refroidir ces molécules à une température rotationnelle de quelques kelvins. Pour atteindre ces conditions, la technique des jets supersoniques pulsés est couramment employée. Un jet supersonique se forme lorsque la vitesse des particules qui le composent dépasse celle du son dans le milieu environnant, permettant ainsi un refroidissement efficace des molécules et leur isolement, nécessaire à l'observation de spectres électroniques avec une résolution aussi fine.

Nous allons décrire ici deux types de détente supersoniques. La première est la détente supersonique formée grâce à une vanne pulsée d'un mélange gazeux, un phénomène largement décrit dans la littérature (SCOLES, 1988).

La seconde détente supersonique à laquelle nous allons nous intéresser est celle du CO_{2sc}, maintenu dans des conditions de CO_{2sc-L}, ensemencé par la solution contenant l'analyte que nous souhaitons étudier. Ce type de détente étant peu documenté dans la littérature, nous proposons une description basée sur quelques références et nos propres observations, qui seront détaillées dans les deux prochains chapitres.

Nous comparerons ensuite ces deux types de détente, la première nous servant de référence pour mieux comprendre la seconde.

2-2.2.1 Détente supersonique d'un gaz

Un jet supersonique est généré par une détente adiabatique d'un gaz porteur inerte (comme l'hélium, l'argon ou encore le CO_2), maintenu dans un réservoir à haute pression P_0 à travers une tuyère d'un diamètre D (quelques centaines de micromètres), dans une chambre à vide où règne une pression résiduelle P_1 ($P_1 \ll P_0$).

Étant donné que la pression P_0 est élevée, le libre parcours moyen λ des particules de gaz avant la tuyère est bien inférieur à D ($\lambda \ll D$), ce qui entraîne des collisions entre les particules à la sortie de la tuyère sur une distance de quelques dizaines de diamètres. Une particule se déplaçant rapidement dans la direction du jet sera ralentie par celles qui se déplacent plus lentement, et vice versa. Cela réduit la distribution des vitesses et favorise une direction unique. Ainsi, un mouvement aléatoire du gaz (distribution de type Maxwell-Boltzmann dans le réservoir) est transformé en un jet dirigé.

En outre, la vitesse moyenne des particules augmente après leur passage par la tuyère puisqu'il y a détente, comme illustré dans la **figure 2-2.8**. La température translationnelle T_{trans} , liée à la largeur de la distribution des vitesses, diminue jusqu'à quelques kelvins. La vitesse du son dans le milieu, étant proportionnelle à $\sqrt{T_{\text{trans}}}$, diminue également. Le nombre de Mach M , qui est le rapport de la vitesse des particules sur la vitesse locale du son, devient supérieur à 1, d'où l'appellation de jet supersonique.

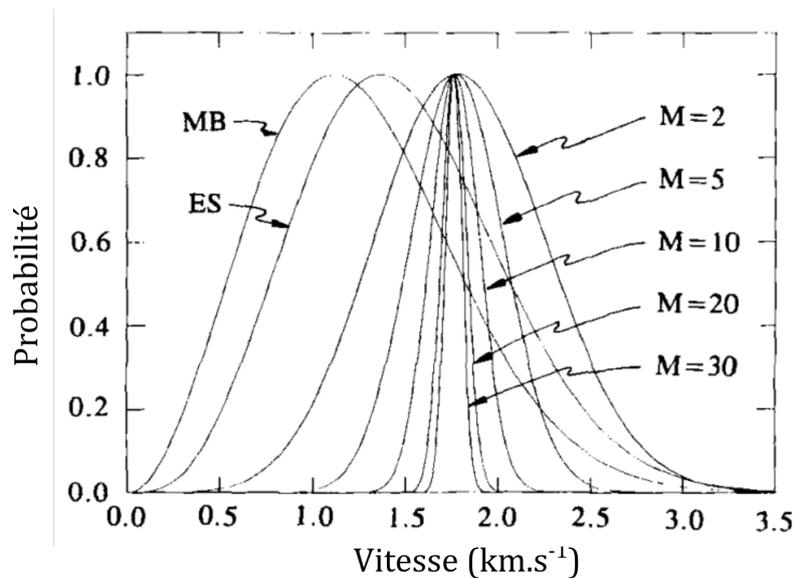


FIGURE 2-2.8 – Distributions de vitesses obtenues pour des détentes d'hélium à partir d'un réservoir à 300 K, normalisées. La distribution des vitesses des particules dans le réservoir de type Maxwell-Boltzmann est étiquetée MB. La distribution des vitesses le long de la ligne centrale d'une source effusive est étiquetée ES. Les distributions des vitesses le long de la ligne centrale d'une détente supersonique atteignant des nombres de Mach de 2, 5, 10, 20 et 30 sont indiquées par les désignations $M = 2$, $M = 5$, $M = 10$, $M = 20$ et $M = 30$. D'après MORSE (1996).

Après la zone de collisions (au tout début de la détente), les molécules atteignent une région sans collisions, appelée zone de silence. Cette zone est particulièrement intéressante en spectroscopie, car les molécules y sont froides, étant donné que cette région

n'est pas pénétrée par le gaz résiduel de l'enceinte. Le jet est délimité par des ondes de choc, dites en tonneau, hors de l'axe et en disque de Mach dans l'axe comme illustré dans la figure 2-2.9. La densité des molécules dans le jet diminue selon une loi en $\frac{1}{x^2}$, où x est la distance à la tuyère.

L'onde de choc résulte des collisions entre les particules résiduelles dans la chambre à vide et les molécules du jet dont la vitesse est supérieure à la vitesse du son dans le milieu. Après le disque de Mach, le régime devient subsonique, et les molécules ne restent plus froides, car l'onde de choc ralentit l'écoulement : son énergie cinétique se retransforme alors en énergie thermique. La position du disque de Mach x_M par rapport à la tuyère est donnée par la relation (ASHKENAS et SHERMAN, 1965) :

$$x_M = 0,67D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (2-2.2)$$

Avec P_1 la pression résiduelle dans la chambre.

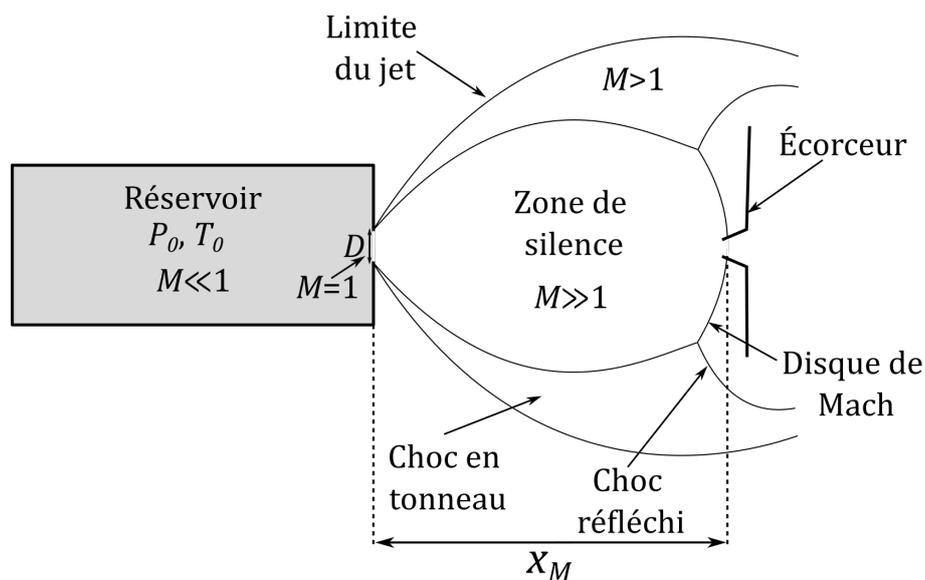


FIGURE 2-2.9 – Schéma explicatif d'un jet supersonique.

Si un analyte est dilué dans le gaz porteur, il subit des collisions avec le gaz porteur en sortie de la tuyère, ce qui l'accélère et convertit son énergie interne (énergies thermiques, vibrationnelles et rotationnelles) en énergie cinétique pour le gaz porteur.

Avec des gaz monoatomiques généralement utilisés, la température translationnelle des molécules est ainsi inférieure à quelques kelvins, la température rotationnelle se situe entre 1 et 20 K, et la température vibrationnelle entre 15 et 50 K. À ces températures, seul le premier niveau vibrationnel ainsi que quelques niveaux rotationnels seront peuplés, permettant ainsi de réaliser une spectroscopie froide (bien résolue) des analytes présents dans le jet supersonique ainsi formé. Pour les mêmes conditions initiales, ces températures dépendent de la nature du gaz porteur.

Dans une détente isentropique d'un gaz seul, la variation du champ de température le long de l'axe de propagation, x , du jet est donnée par :

$$T_{\text{trans}}\left(\frac{x}{D}\right) = T_0 \times \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} \left(M\left(\frac{x}{D}\right)\right)^2} \quad (2-2.3)$$

Avec γ l'indice adiabatique du gaz, D le diamètre de la tuyère et T_0 la température du réservoir.

On observe que T_{trans} varie en fonction du rapport $\frac{x}{D}$ mais dépend également de γ et du nombre de Mach. Selon un ajustement des données expérimentales réalisé par ASHKENAS et SHERMAN (1965), la fonction $M\left(\frac{x}{D}\right)$ dépend aussi de γ . MORSE (1996) montre que plus γ est faible, moins le refroidissement est efficace. Ainsi, un gaz porteur avec un grand nombre de degrés de liberté ne permet pas un refroidissement optimal de l'analyte dans le jet supersonique. La différence de refroidissement entre le CO_2 , molécule polyatomique, et les gaz monoatomiques provient majoritairement de ce phénomène.

De plus, comme l'expliquent AMIRAV et al. (1980), HILLENKAMP et al. (2003), et LENZER et al. (2010), pour ce type de jet, l'équilibre entre les degrés de liberté de translation et de rotation subsiste longtemps le long de la détente, assurant un bon refroidissement rotationnel. L'équilibre est plus fragile avec les degrés de liberté vibrationnels, ce qui conduit en général à des températures vibrationnelles plus élevées, sauf peut-être pour les molécules polyatomiques de grande taille présentant des densités élevées de modes de vibration de basse fréquence. Par conséquent, un bon refroidissement translationnel induit également un bon refroidissement rotationnel. Ainsi, la température rotationnelle dépend également de γ .

2-2.2.2 Détente supersonique d'une phase supercritique

La nouvelle source repose sur la vaporisation d'un mélange ternaire : du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ ensemencé par une solution contenant l'analyte à étudier par spectroscopie laser. Pour cela, le système doit être maintenu dans des conditions de pression et de température qui favorisent une phase dense, liquide ou supercritique ayant un comportement liquide (voir sous-section 2-2.1.1), afin d'éviter la démixtion du mélange ternaire. Les détails des différents designs utilisés seront décrits dans les deux prochains chapitres.

Dans cette sous-section, nous nous concentrons sur la description du jet formé par la détente du mélange à travers la tuyère d'une vanne pulsée.

Comme discuté dans la section 2-2.1, nous supposons que les propriétés thermodynamiques du mélange ternaire détendu sont proches de celles du CO_2 pur.

Les conditions initiales de pression (P_0) et de température (T_0) au sein du réservoir sont cruciales pour déterminer l'état thermodynamique du mélange ternaire et les propriétés du jet formé lors de la détente dans la chambre à vide.

Pour éviter la démixtion dans le réservoir, il est nécessaire de se placer dans des conditions de pression et de température permettant d'obtenir du $\text{CO}_{2\text{sc-L}}$. Comme indiqué en vert sur la figure 2-2.10, une zone de travail correspondant à ces caractéristiques

peut être définie, sachant que la pression maximale que peut supporter la vanne pulsée employée est de 90 bar et que la température minimale est la température ambiante soit environ 20 °C.

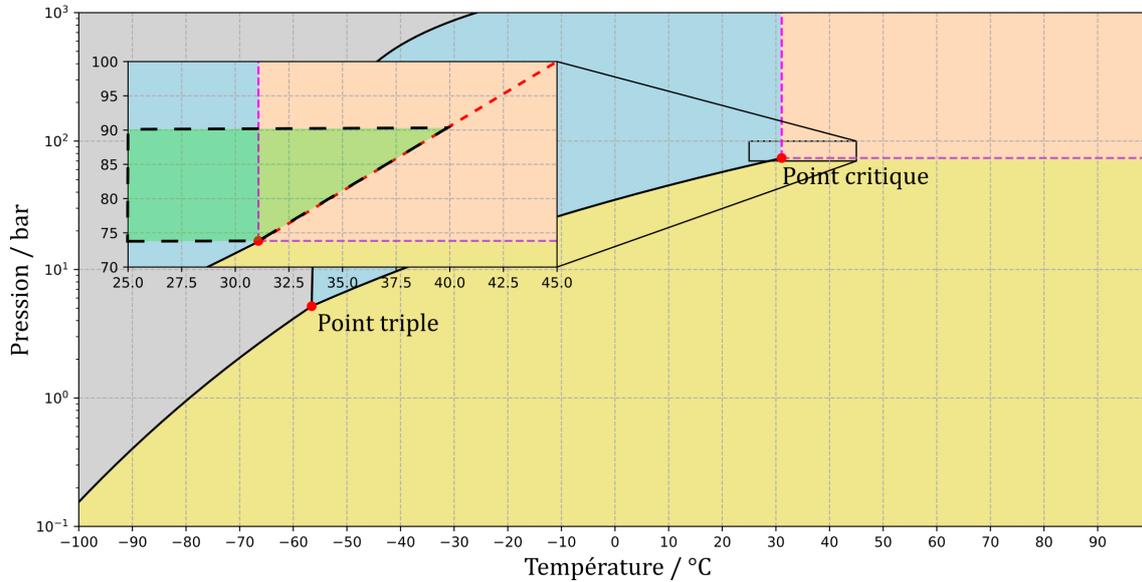


FIGURE 2-2.10 – Diagramme P, T avec zoom sur le début de la zone supercritique faisant apparaître la zone des conditions initiales de la vanne pulsée. Courbe rouge pointillée rouge : ligne de Widom et zone verte : zone de travail possible (cf. texte).

On peut observer sur la figure 2-2.10 et la figure 2-2.11 que la pression doit être supérieure à la pression critique, soit $P_c = 74$ bar, pour éviter d’être à l’équilibre liquide-vapeur. Il est aussi important de noter que le paramètre critique le plus déterminant est la température. À température ambiante, le mélange ternaire reste homogène même si le CO₂ est subcritique, car il est liquide dans ces conditions. Un léger échauffement est tolérable, mais il est crucial de ne pas entrer dans la zone de CO_{2sc-G}, où il y aurait un risque de démixtion du mélange.

La détente s’effectue par l’ouverture d’une vanne pulsée dans une chambre à vide où la pression résiduelle est d’environ 10^{-9} bar. Dans ces conditions, la détente adiabatique à travers une tuyère est considérée comme isentropique. Nous allons donc examiner le diagramme (T, s) , présenté à la figure 2-2.11, pour comprendre les différents types de détente possibles avec du CO_{2sc}.

On peut choisir de se placer entre 74 et 90 bar. La figure 2-2.11 montre en rouge l’isobare correspondant à $P_0 = 85$ bar dans le diagramme (T, s) ; cette pression sera la pression de travail de la vanne pulsée par la suite. En fonction du choix de la température, trois types de détente isentropique sont possibles, dont les conditions initiales sont notées A, B, et C sur la figure 2-2.11.

Pour un système à l’équilibre thermodynamique et de manière macroscopique, on peut noter que dans les :

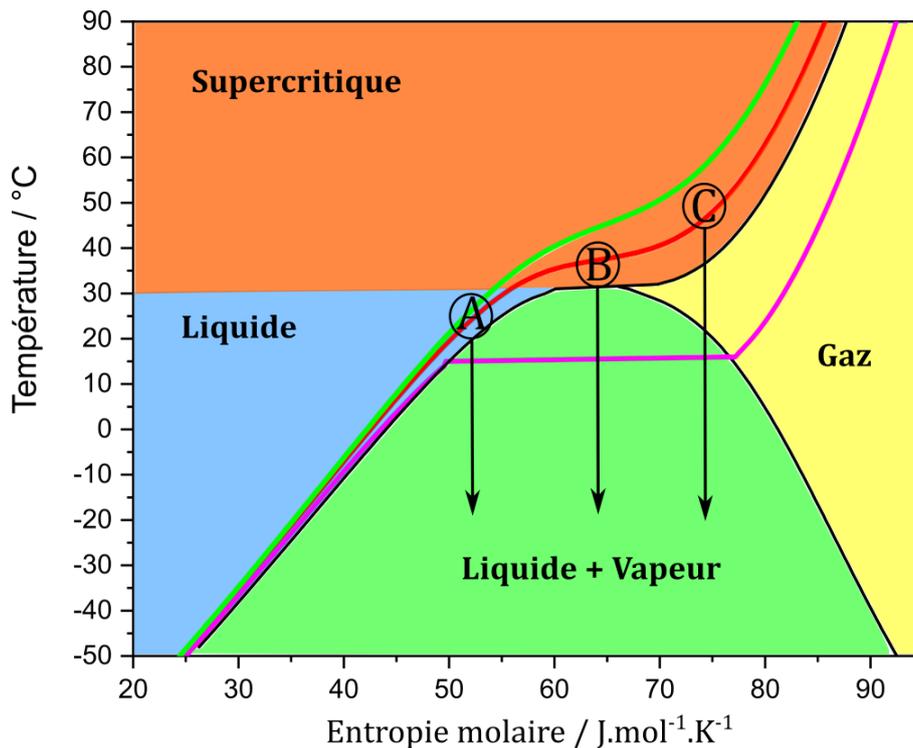


FIGURE 2-2.11 – Diagramme T, s du CO_2 . Courbe verte : isobare à 100 bar, Courbe rouge : isobare à 85 bar et courbe fuchsia : isobare à 50 bar. A, B et C : conditions initiales du CO_2 à trois températures initiales ($T_0(A) < T_0(B) < T_0(C)$) pour $P_0 = 85$ bar. Flèches noires : détente isentropique. D'après les valeurs données par : LINSTROM (1997) et SPAN et WAGNER (1996).

- Conditions A ($T_0 < T_c$), le CO_2 est dans un état liquide puis passe dans un état d'équilibre liquide-vapeur.
- Condition B ($T_0 \approx T_c$), le CO_2 est dans un état supercritique puis passe dans un état d'équilibre liquide-vapeur.
- Conditions C ($T_0 > T_c$), le CO_2 est dans un état supercritique puis passe dans un état gazeux puis un état d'équilibre liquide-vapeur.

On peut noter que la condition B est un cas limite où il n'existe qu'une seule valeur possible de l'entropie molaire. Les détentes ayant pour conditions initiales B et C ont été étudiées avec diverses entités chimiques, telles que l'hélium (SCHEIDEMANN et al., 1990; BUCHENAU et al., 1990; HARMS et al., 1997), le dihydrogène (KNUTH et al., 1995) et le CO_2 (DE DEA et al., 2009). D'après ces études, il est intéressant de noter que les jets issus de conditions génératrices similaires à B ou C présentent de grandes différences, principalement en termes de vitesse d'écoulement et de taille des agrégats. On peut en conclure que ces deux conditions initiales ne produisent pas le même type de jet, possiblement en raison du passage par la phase gazeuse dans le cas des conditions C.

Il est à noter que les conditions d'équilibre thermodynamique aident à décrire l'état vers lequel le système tend au temps long mais elles ne sont pas toujours atteintes. Le système se retrouvera toujours hors équilibre en queue de détente puisqu'il n'y a plus de collisions. Cela justifie l'utilisation d'une description microscopique pour explorer des

états hors équilibre, tels que le liquide surchauffé ou la formation d'agrégats permettant d'expliquer l'état du système observé au final.

Pour une fluide proche de conditions supercritiques, BAAB et al. (2018), en s'appuyant sur les travaux de BUCHENAU et al. (1990), CHEN (1994) et LAMANNA et al. (2012), proposent une description microscopique des jets formés à partir d'un réservoir dans les conditions A, B, et C et définissent trois régimes que nous reprenons ici pour une détente dans le vide :

- **Régime I** : Pour $T_0(A) < T_C$, sachant que la pression résiduelle de la chambre à vide est très inférieure à la pression de vapeur saturante, le liquide devient surchauffé, ce qui entraîne une ébullition instantanée du jet formé. De plus, la pression étant très faible, la nucléation de bulles de gaz peut se produire dans le col de la tuyère, ce qui conduit à la formation d'un écoulement biphasique en sortie de la tuyère et à une structure de choc très similaire à celle des jets de gaz supersoniques sous-détendus décrite dans la sous-section précédente.
- **Régime II** : Pour $T_0(B)$ proche de T_C , sachant que la pression dans la chambre est très faible, la compressibilité accrue du fluide dans le réservoir favorise la formation d'un jet supersonique. On observe également la formation d'une zone d'écoulement biphasique.
- **Régime III** : Pour $T_0(C) > T_C$, on s'attend à la formation d'un jet supersonique gazeux avec une possible re-condensation après le jet.

Néanmoins, d'après la zone de travail définie précédemment, pour une pression de $P_0 = 85$ bar, la température maximale pour éviter la démixtion est de $37,5$ °C. Par conséquent, d'après le diagramme (T, s) nous ne pouvons travailler que dans des conditions de type A et B pour nos expériences. La description des régimes I et II, issus des conditions de type A et B, confirme la possibilité de formation d'un jet supersonique pour le CO_{2sc-L}.

Cependant, comme l'explique TENG et al. (2021) qui ont étudié la détente de CO₂ à l'atmosphère, il est difficile d'observer ou de mesurer directement l'état interne du jet multiphasique en raison de la complexité de la transition de phase et de l'écoulement multiphasique. Les mécanismes du jet multiphasique de CO₂ possédant des propriétés proches de celles d'un liquide peuvent être déduits des résultats expérimentaux présentés par TENG et al. (2021) et BAAB et al. (2018) ayant respectivement étudié des détentes de CO₂ et d'hexane.

Selon BAAB et al. (2018), pour les régimes I et II, le fluide passe d'un état monophasique dans le réservoir à un état biphasique dans le jet supersonique, en traversant un état métastable au col de la tuyère, où il se comporte comme un liquide surchauffé en raison de la chute brutale de pression. Ce processus est aussi appelé évaporation flash (MA et al., 2018). Comme l'explique TENG et al. (2021), étant donné le différentiel de pression très important, une nucléation extrêmement rapide des bulles de vapeur, due à l'état surchauffé, est observée (comme lors d'une ébullition), suivant un processus qui peut être considéré comme une nucléation homogène. Conséquemment, des gouttelettes de liquide apparaissent par fragmentation/rupture de continuité de la phase dense et un aérosol se forme. GOATES et al. (1987) corrobore cette observation en notant la formation

agrégats. Ils proposent que, selon les mesures d'intensité et de distribution de vitesse des agrégats de CO₂, ces derniers peuvent se former par condensation de vapeurs saturées pour une détente de type C et fragmentation de liquides surchauffés pour une fragmentation de type A.

Pour un mélange binaire, par exemple avec de l'éthanol, MAREEV et al. (2020) rapporte la formation de gros agrégats composés de CO₂ et d'éthanol. Ils proposent un mécanisme de formation par création d'un aérosol pour un mélange dans des conditions proches du point critique (B). La présence des moléculesensemencées dans le CO_{2sc} permet probablement de favoriser la formation d'agrégats en les stabilisant car l'énergie d'interaction est plus importante que celle entre deux CO₂.

2-2.2.3 Mise en œuvre expérimentale de la détente

Dans cette thèse, les deux types de jets supersoniques seront principalement étudiés sous leur forme pulsée, afin de les comparer. Il convient de noter que tout ce qui a été expliqué concernant les jets supersoniques continus, qu'il s'agisse de gaz ou de phases denses, reste qualitativement applicable à chaque impulsion de jets pulsés. En effet, un jet pulsé suffisamment long présente des phases transitoires à son début et à sa fin, tandis que sa partie centrale peut être assimilée à un jet continu. Toutefois, le caractère pulsé permet également d'étudier les étapes transitoires de formation du jet.

Toutes les expériences présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'une vanne pulsée de type General Valve, fonctionnant à une fréquence de 20 Hz. L'aspect pulsé du jet supersonique présente deux avantages principaux :

- Une réduction considérable du cycle de travail et des exigences de pompage.
- La possibilité de mener des expériences résolues dans le temps en utilisant ce dernier comme paramètre pour atteindre nos objectifs.

Les ouvertures de vanne utilisées dans l'ensemble des expériences entraînent des pressions dans la chambre à vide comprises entre 5×10^{-6} et 1×10^{-4} mbar. De plus, toutes les études seront menées à une distance $\frac{x}{D}$ constante.

Il est possible d'estimer la vitesse finale du jet que nous allons étudier pour un jet supersonique formé à partir de CO_{2sc-L}. D'après les explications données dans les deux sections précédentes, il n'est pas possible de considérer que ce jet se comporte de la même manière qu'un jet supersonique de gaz idéal. L'estimation de la vitesse finale du jet se fait selon la formule générale suivante :

$$v_1(P_0, T_0) = \sqrt{\frac{2}{M_{\text{CO}_2}} (H_0 - H_1)} \quad (2-2.4)$$

Avec, M_{CO_2} la masse molaire du CO₂, H_0 l'enthalpie molaire du CO₂ dans le réservoir et H_1 l'enthalpie molaire du CO₂ dans l'état final du jet supersonique.

D'après CHRISTEN et RADEMANN (2009), il est possible d'estimer la vitesse maximale d'un jet supersonique pulsée formé dans les conditions de CO_{2sc-L} entre 250 et 700 m·s⁻¹.

Dans les conditions de pression et de température dans laquelle nous travaillons par la suite : $P_0 = 85 \text{ bar}$ et $T_0 = 25 \text{ °C}$, la vitesse maximale du jet est estimée à $600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

2-2.2.4 Composition du mélange ternaire détendu

Le but ici est d'estimer la proportion moyenne relative des espèces présentes dans le mélange ternaire, ramenée à une molécule d'analyte juste avant la détente.

La solution initiale est contenue dans une fiole de l'échantillonneur. Cette fiole contient l'analyte et le solvant avec respectivement $n_{\text{analyte},i}$ et $n_{\text{solvant},i} = \frac{\rho_{\text{solvant}} \times V_{\text{solvant},i}}{M_{\text{solvant}}}$.

Un volume V_{inj} est injecté chaque minute dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$, sachant que le débit du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ est de $\gamma \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les quantités de matière injectées par minute sont donc :

- $n_{\text{analyte},\text{inj}} = \frac{n_{\text{analyte},i} \times V_{\text{inj}}}{V_{\text{solution}}}$
- $n_{\text{solvant},\text{inj}} = \frac{n_{\text{solvant},i} \times V_{\text{inj}}}{V_{\text{solution}}}$
- $n_{\text{CO}_2} = \frac{\rho_{\text{CO}_2}(P) \times \gamma}{M_{\text{CO}_2}}$

Ainsi, pour une molécule d'analyte, il y aura $\frac{n_{\text{solvant},\text{inj}}}{n_{\text{analyte},\text{inj}}}$ molécules de solvant et $\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{analyte},\text{inj}}}$ molécules de CO_2 .

Prenons l'exemple des conditions utilisées dans le chapitre 2-3. On injecte $1 \mu\text{L}$ de solution contenant 1 mL de toluène dans 4 mL d'éthanol par minute dans un débit de $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de $\text{CO}_{2\text{sc}}$, sous une pression de 130 bar , juste avant la détente.

Ainsi :

- $n_{\text{analyte},i} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $n_{\text{solvant},i} = 6,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$

On en déduit que :

- $n_{\text{analyte},\text{inj}} = 1,9 \times 10^{-6} \text{ mol}$
- $n_{\text{solvant},\text{inj}} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol}$
- $n_{\text{CO}_2} = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$

On obtient les proportions suivantes :

Analyte	1
Solvant	7
CO_2	3×10^3

TABLEAU 2-2.1 – Proportion relative moyenne des espèces présentes dans la détente pour une molécule d'analyte.

On peut remarquer que le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ est largement majoritaire dans le mélange. Les propriétés du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ discutées plus haut seront donc faiblement perturbées par la présence de l'analyte et du solvant comme nous l'avons énoncé.

2-2.3 Spectroscopie laser utilisée pour la caractérisation des espèces formées

La spectroscopie d'absorption classique est difficile à mettre en œuvre dans des conditions de faible densité moléculaire, comme celles d'un jet supersonique. L'utilisation de la spectroscopie d'action devient alors un choix judicieux comme nous en avons discuté dans le [chapitre 1](#). Cette méthode ne repose pas sur la détection directe de la lumière transmise et absorbée par les molécules, mais sur l'observation des effets de l'absorption de la lumière par les molécules sondées. À l'ISMO, des lasers pulsés fonctionnant à une fréquence de 20 Hz sont utilisés pour cette technique.

2-2.3.1 Spectroscopie d'ionisation résonante à deux photons

La spectroscopie d'action utilisée ici est la spectroscopie par **ionisation résonante à deux photons (IR2P)** à une couleur (RIJS et OOMENS, 2015). Cette méthode permet d'obtenir le spectre d'absorption électronique de la molécule sondée en supposant que la section efficace d'ionisation varie peu avec les niveaux atteints dans l'état excité. Les molécules, refroidies grâce au jet supersonique, sont dans leur état fondamental : niveau électronique (S_0) et vibrationnel ($v = 0$) fondamental.

La première phase commence par l'absorption d'un photon par la molécule, provoquant la transition de son état électronique fondamental S_0 vers un état excité S_1 . En absorbant un second photon, le système peut ensuite être ionisé, comme illustré par la [figure 2-2.13](#). Il est important de noter que les deux photons absorbés proviennent du même laser et ont donc la même énergie, d'où le terme « une couleur ». Comme le montre la [figure 2-2.13](#), cette spectroscopie n'est réalisable que si le composé sondé peut absorber le premier photon et que le second permet de l'ioniser. Elle est donc particulièrement adaptée aux molécules aromatiques, qui absorbent généralement dans la gamme UV et dont l'énergie de l'état excité excède la moitié de l'énergie d'ionisation de la molécule.

Nous avons choisi d'utiliser les molécules de toluène et de caféine comme systèmes de référence pour nos expériences de vaporisation dans les deux prochains chapitres. En effet, ces molécules ont été bien étudiées avec cette technique spectroscopique (BREEN et al., 1987 ; KIM et al., 2008), ce qui facilite l'interprétation des résultats.

Ce processus aboutit à la formation d'un cation et d'un électron. En couplant la technique IR2P avec un **spectromètre de masse à temps de vol - *time-of-flight mass spectrometer* (TOF-MS)**, qui sera décrite ultérieurement, il devient possible d'obtenir le spectre électronique du système neutre en mesurant le courant des ions en fonction de la longueur d'onde du laser. Cette dernière est balayée pendant l'expérience à l'aide d'un laser visible doublé en fréquence, permettant ainsi d'obtenir un laser UV accordable, comme nous le détaillerons par la suite.

Plusieurs conditions sont nécessaires pour réaliser cette spectroscopie. Le système est excité uniquement lorsque l'énergie du premier photon correspond à une transition vibronique spécifique de l'état fondamental S_0 à l'état excité S_1 . De plus, l'énergie totale des deux photons doit être supérieure au potentiel d'ionisation du système sondé. La durée de vie de l'état excité S_1 doit également être suffisamment longue (de l'ordre d'une

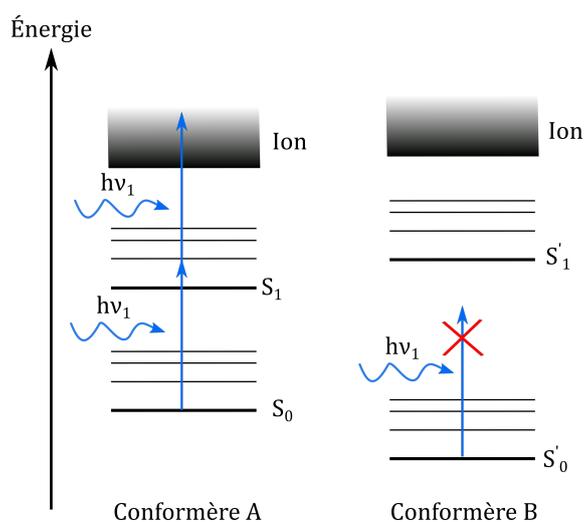


FIGURE 2-2.13 – Schéma de l'IR2P et expliquant la sélectivité à l'excitation de deux conformères.

nanoseconde avec des lasers à impulsion nanoseconde) pour permettre l'absorption d'un second photon et l'ionisation du système. Si le système possède plusieurs conformères, tels que A et B, ceux-ci peuvent être ionisés de manière sélective si leur absorption est différente, comme illustré par la figure 2-2.13.

Dans un spectre UV, il est possible d'observer plusieurs transitions. Celles-ci peuvent provenir d'une progression vibrationnelle, correspondant à différentes transitions vibroniques au sein d'un même conformère. Les molécules présentant une forte activité vibronique dans un mode normal sont celles pour lesquelles la géométrie du premier état excité diffère notablement de celle de l'état fondamental selon ce mode, comme le montre la figure 2-2.14. Ce phénomène est désigné par le terme d'activité Franck-Condon.

2-2.3.2 Analyses du contour rotationnel

Un jet supersonique ne refroidit pas suffisamment les molécules pour qu'un seul niveau rotationnel soit peuplé. Les niveaux rotationnels de l'état fondamental (S₀) et de l'état excité (S₁) sont notamment désignés par le nombre quantique J correspondant à la quantification du moment cinétique total de rotation. Selon SMALLEY et al. (1976) et LEUGERS et SELISKAR (1982), dans le cas d'un jet supersonique, la population des états rotationnels suit généralement une distribution de Boltzmann pour les faibles valeurs de J . Cependant, pour les valeurs plus élevées de J , un excès de population est souvent observé.

Pour un jet supersonique utilisant un gaz noble comme gaz porteur, la température rotationnelle peut être estimée à quelques kelvins : de 0,4 à 20 K (SMALLEY et al., 1976; HILLENKAMP et al., 2003).

Cependant, la résolution spectrale du laser utilisé ($0,8 \text{ cm}^{-1}$) ne permet pas d'observer chaque transition comme des raies individuelles. On observe alors une bande dont le contour appelé « contour rotationnel » est constitué du recouvrement de l'ensemble des

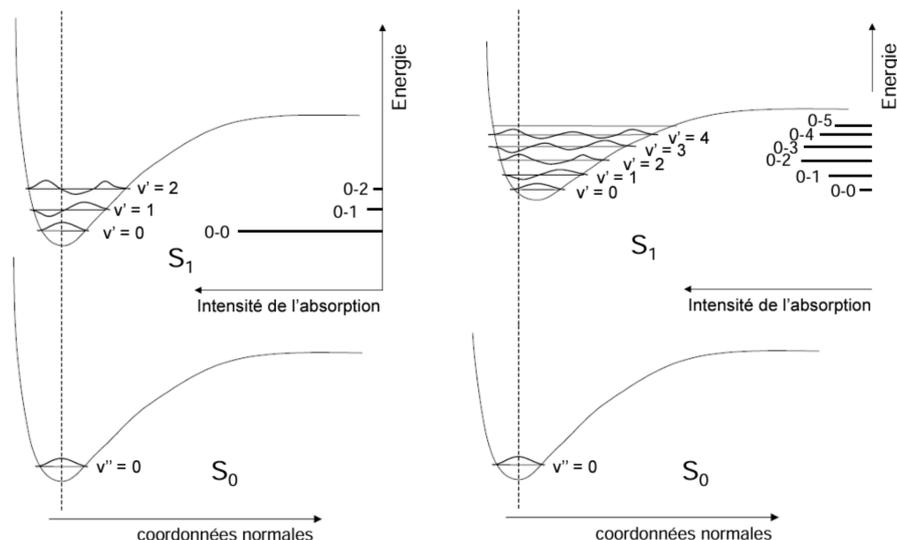


FIGURE 2-2.14 – Diagrammes d'énergies potentielles montrant les transitions vibroniques verticales selon le principe de Franck-Condon. Le schéma à gauche illustre une progression vibrationnelle courte (sans changement de géométrie entre l'état fondamental et l'état excité pour le mode normal en question), tandis que le schéma à droite représente une progression vibrationnelle longue (avec changement de géométrie entre l'état fondamental et l'état excité pour ce même mode normal), avec un maximum d'absorption observé entre $v'' = 0$ et $v' = 2$. Adapté de DUPONT (2022).

transitions individuelles issues des divers niveaux rotationnels peuplés dans l'état fondamental S_0 .

D'après LEUGERS et SELISKAR (1982), l'étude du contour rotationnel pour la molécule de toluène dans un jet supersonique montre que plus de 75 % de l'intensité du spectre provient des niveaux inférieurs à $J = 15$.

Comme proposé par LENZER et al. (2010) et LAMOUREUX et al. (2013), un ajustement de l'élargissement du contour rotationnel peut être réalisé à l'aide du logiciel Pgopher (WESTERN, 2017). Cet ajustement permet de déterminer la température rotationnelle des espèces détendues dans le jet supersonique. Ces données permettent ainsi de quantifier la capacité de refroidissement du jet supersonique.

Pour faire cet ajustement, il faut connaître :

- L'origine de la transition électronique.
- La classe de la molécule selon ses symétries structurales.
- Les constantes rotationnelles de l'état fondamental et de l'état excité, qui sont liées au moment d'inertie de la molécule.
- L'axe de la transition c.-à-d. l'orientation du moment de transition dans le référentiel moléculaire.
- La résolution spectrale du laser (convolution par une fonction gaussienne).

Dans le cas de modifications des conditions expérimentales, des comparaisons seront effectuées afin d'analyser l'impact sur le refroidissement induit par le jet superso-

nique. Le toluène sera ici la molécule de référence sachant que son contour rotationnel a déjà été étudié LEUGERS et SELISKAR (1982).

2-2.4 Dispositif expérimental

Nous allons maintenant discuter du dispositif expérimental permettant de réaliser la spectroscopie laser d'espèces neutres détendues dans le vide.

2-2.4.1 Laser UV

La chaîne laser UV est constituée d'un laser impulsionnel fonctionnant en régime nanoseconde. Un premier laser, de Nd : YAG (Continuum, Powerlite) dit la pompe, génère un rayonnement infrarouge à une longueur d'onde de 1064 nm. Ce rayonnement est ensuite converti en triplant la fréquence à l'aide de cristaux non linéaires pour obtenir une longueur d'onde de 355 nm, avec une énergie variant de 30 à 100 mJ par impulsion. Ce laser Nd : YAG, à longueur d'onde fixe dans l'UV, pompe un laser à colorant (Radiant Dyes, Narrowscan) afin de produire une lumière UV accordable dans la gamme nécessaire aux études spectroscopiques.

Les deux systèmes principalement étudiés par la suite, le toluène et la caféine, présentent respectivement des bandes d'absorption autour de 266 nm et 280 nm. Pour atteindre ces gammes de longueurs d'onde, la coumarine 540A, diluée dans l'éthanol et possédant un maximum d'émission à 540 nm, est utilisée comme milieu amplificateur du laser à colorant, pompé à 355 nm.

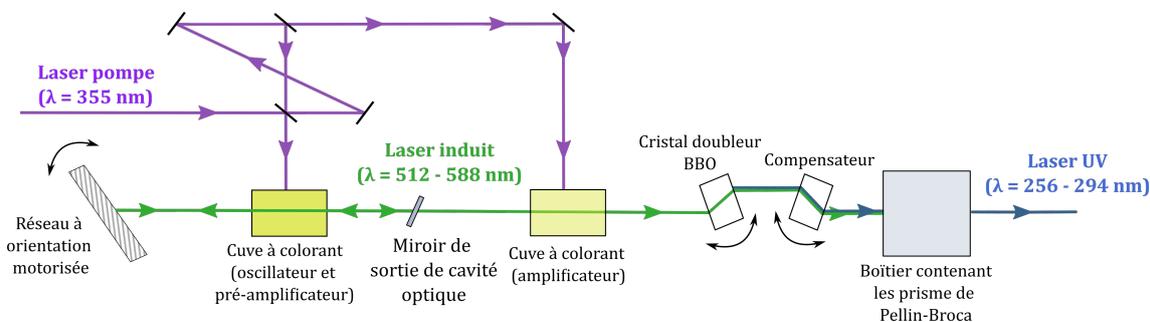


FIGURE 2-2.15 – Schéma du principe de fonctionnement d'un laser à colorant dans le cas de l'utilisation de la coumarine 540A en solution dans l'éthanol.

La figure 2-2.15 illustre le trajet du faisceau de la pompe jusqu'à l'obtention d'un faisceau UV accordable. Le faisceau de pompe est absorbé par une première cuve à colorant, produisant un rayonnement oscillant dans une cavité optique, grâce à un réseau qui permet de balayer et de sélectionner la longueur d'onde du faisceau laser. Ce faisceau est ensuite amplifié en passant à travers une seconde cuve à colorant, puis doublé en fréquence par un cristal non linéaire de BBO (β -borate de baryum BaB_2O_4), ce qui permet d'obtenir une gamme spectrale allant de 256 à 294 nm soit de 34013 à 39062 cm^{-1} , correspondant à la gamme d'absorption des molécules sondées. Les prismes de Pellin-Broca

sont utilisés pour séparer les rayonnements UV et visible sans générer de déplacement spatial du faisceau lors du balayage spectral.

Le faisceau UV obtenu est caractérisé par des impulsions d'une durée d'environ 10 ns, une largeur spectrale de 0,8 cm⁻¹, et des énergies variant de 500 à 1300 μJ par impulsion. Ce faisceau est ensuite dirigé vers la chambre à vide à l'aide d'un ensemble de prismes, et est focalisé par une lentille de 1000 mm dans la zone d'extraction des spectromètres de masse à temps de vol que nous présenterons par la suite.

2-2.4.2 Détection des ions formés : double spectromètre de masse à temps de vol

Le laser UV entre dans l'enceinte à vide de manière colinéaire avec le jet supersonique formé après la vanne pulsée. Les ions sont générés par IR2P dans la zone d'interaction représentée dans la figure 2-2.16. La collecte des ions se fait grâce à deux TOF-MS : un pour les cations (à gauche sur figure 2-2.16) et un second pour les anions (cas de systèmes non étudiés dans cette thèse) et les électrons (à droite sur figure 2-2.16). Les deux TOF-MS fonctionnent de la même manière et sont de type Wiley-McLaren (WILEY et McLAREN, 1955). Ces TOF-MS permettent une discrimination des ions selon le rapport m/z , où m est la masse de l'ion et z sa charge. On peut noter que le temps de vol *time-of-flight* (TOF) conçu pour la détection des anions peut en effet détecter une fraction des photoélectrons produits par l'IR2P. Même si cette collecte n'est pas optimale, une comparaison entre les cations et les électrons produits par l'IR2P pourra être effectuée par la suite.

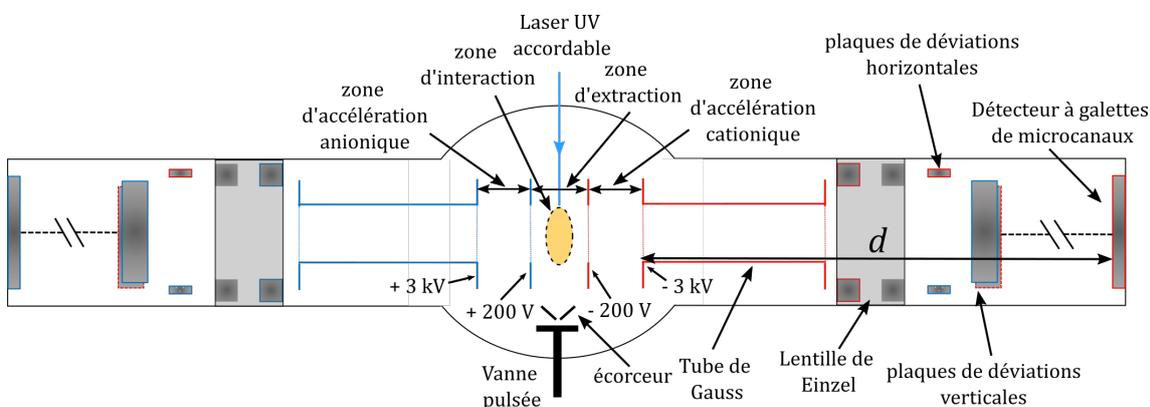


FIGURE 2-2.16 – Schéma du double spectromètre de masse : à droite : cation et à gauche : anions/électrons. En rouge : élément chargé positivement et en bleu : élément chargé négativement.

Les ions sont extraits de la zone d'interaction grâce à un champ électrique créé par deux électrodes de polarité opposées permettant d'extraire les ions en fonction de leur charge à ±200 V. Les ions sont ensuite accélérés par une électrode d'accélération pulsée à 3 kV à l'entrée du tube de Gauss. Les deux tensions des électrodes d'extraction et celle de l'électrode d'accélération sont ajustées pour satisfaire les conditions de focalisation de Wiley-McLaren. Lorsque les ions se trouvent à l'intérieur du tube de Gauss, la tension

de celui-ci est ramenée à zéro, permettant aux ions de sortir du tube dans une zone, de longueur d , à potentiel nul, tout en conservant la vitesse acquise à l'entrée du tube. Enfin, une lentille de Einzel permet de focaliser axialement le faisceau d'ions, tandis que des plaques de déviation verticales et horizontales corrigent la trajectoire des ions si nécessaire, notamment pour rattraper la dérive due à la vitesse du jet. Le faisceau d'ions arrive ensuite au détecteur, qui est composé de trois **galettes de microcanaux - microchannel plates (MCP)**.

La détection des ions est pulsée grâce au tube de Gauss. Il est possible de faire varier le temps de déclenche de l'impulsion, mais aussi sa durée pour ajuster la gamme de m/z accessible.

La zone de vol libre (sans champ électrique) permet la discrimination des ions par leur temps de vol qui dépend du rapport m/z . Lors de l'étape d'extraction et d'accélération, l'énergie potentielle est convertie en énergie cinétique. Dans la zone de vol libre, le temps de vol, t_{vol} , au bout duquel les ions arrivent sur le détecteur est constante et vaut $t_{\text{vol}} = \frac{d}{v}$ avec v la vitesse des ions. L'énergie cinétique E_c a donc pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{d}{t_{\text{vol}}}\right)^2 = z\Delta V \quad (2-2.5)$$

où ΔV est la différence de potentiel appliquée.

On peut en déduire le temps de vol des ions dans la zone de champ libre a pour expression :

$$t_{\text{vol}} = \frac{d}{\sqrt{2\Delta V}}\sqrt{\frac{m}{z}} = a \times \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2-2.6)$$

avec a une constante qui dépend de la longueur du tube sans champ et des tensions appliquées.

Il est ainsi nécessaire de calibrer le **TOF-MS** pour déterminer le paramètre a et établir le lien entre m et t_{vol} . La gamme m/z accessible pour ces deux **TOF-MS** est au maximum d'environ 1000.

2-2.4.3 Synchronisation

L'ensemble des éléments fonctionne de manière impulsionnelle à 20 Hz. Il est nécessaire de synchroniser tous les composants de l'expérience de spectroscopie. Le contrôleur de la vanne pulsée fait office d'horloge pour la synchronisation.

Pour étudier temporellement la détente supersonique, le **délai vanne-laser (DVL)** est un paramètre important. En effet, il est possible de faire varier le délai entre l'instant d'ouverture de la vanne pulsée, noté t_0 , et l'instant du tir du laser UV, noté t_1 , grâce à un générateur de délai. Ce délai est appelé le **DVL** et est défini comme $\text{DVL} = t_1 - t_0$. Ainsi, la variation de t_1 permet d'ajuster le **DVL**.

En traçant l'intensité du signal d'un type d'ion en fonction du **DVL**, il est possible d'obtenir ce qu'on appelle un profil de jet. Le profil de jet permet d'observer l'évolution temporelle des espèces moléculaires dans la détente supersonique le long de l'axe de propagation du jet formé. Ce profil peut être considéré comme une coupe temporelle de l'impulsion générée après l'ouverture de la vanne pulsée. Ainsi, le début du profil (avec un **DVL** court) correspond à l'avant du jet, tandis que la fin (avec un **DVL** long) représente l'arrière de celui-ci. Les profils de jet permettent ainsi d'observer les étapes transitoires de l'impulsion, comme discuté dans la **sous-section 2-2.2.2**. Cela constitue une dimension supplémentaire par rapport au jet continu, offrant la possibilité d'étudier le jet supersonique en conditions non stationnaires.

2-2.4.4 Acquisition

Les données expérimentales sont collectées et les différents instruments sont contrôlés à l'aide d'un logiciel d'acquisition et de pilotage développé par l'équipe en utilisant le langage LabVIEW.

Le signal produit par les **MCP** lorsqu'elles détectent des ions est envoyé à un oscilloscope numérique connecté à un ordinateur. D'ailleurs, le transfert d'un spectre de masse complet entre l'oscilloscope et l'ordinateur est relativement lent par rapport à la fréquence de répétition des tirs laser. L'oscilloscope effectue, de façon interne, une moyenne du signal électronique sur 30 à 100 tirs, ce qui permet d'accumuler le signal sans saturer la communication avec l'ordinateur.

Le logiciel d'acquisition permet de réaliser les trois types d'acquisition :

- spectre de masse ;
- spectre UV ;
- profil de jet.

Pour le spectre de masse, le logiciel acquiert l'intensité du signal en fonction du temps de vol sur toute la fenêtre d'observation de l'oscilloscope.

Pour les deux autres types d'acquisition, le logiciel intègre le spectre de masse moyenné sur plusieurs intervalles de temps de vol définis par des fenêtres d'intégration. Ces fenêtres permettent de définir les intervalles correspondant aux temps de vol des ions étudiés. Pour chaque fenêtre d'intégration sélectionnée, c.-à-d. canal, une autre fenêtre est définie à proximité où aucun ion n'est détecté, servant de canal de référence définissant la ligne de base. Ce signal de référence est systématiquement soustrait du signal des ions.

Dans le cas de l'acquisition d'un spectre UV, un **DVL** est fixé et les différents canaux sont automatiquement accumulés à chaque changement de longueur d'onde. Pour l'acquisition d'un profil de jet, une longueur d'onde est fixée et les différents canaux sont automatiquement accumulés à chaque changement de **DVL**.

2-2.4.5 Montage expérimental complet

Pour résumer, l'ensemble de l'expérience se déroule suivant les étapes suivantes :

- Génération et ensemencement du $\text{CO}_{2\text{sc}}$ avec la solution contenant l'analyte pour former le mélange ternaire.
- Transport jusqu'à la vanne pulsée.
- Détente du mélange ternaire dans l'enceinte à vide par la vanne pulsée.
- Envoi d'une impulsion laser sur le jet supersonique pour réaliser de la spectroscopie par IR2P ou la spectrométrie de masse ou le profil de jet.

La figure 2-2.17 permet de présenter une vue d'ensemble.

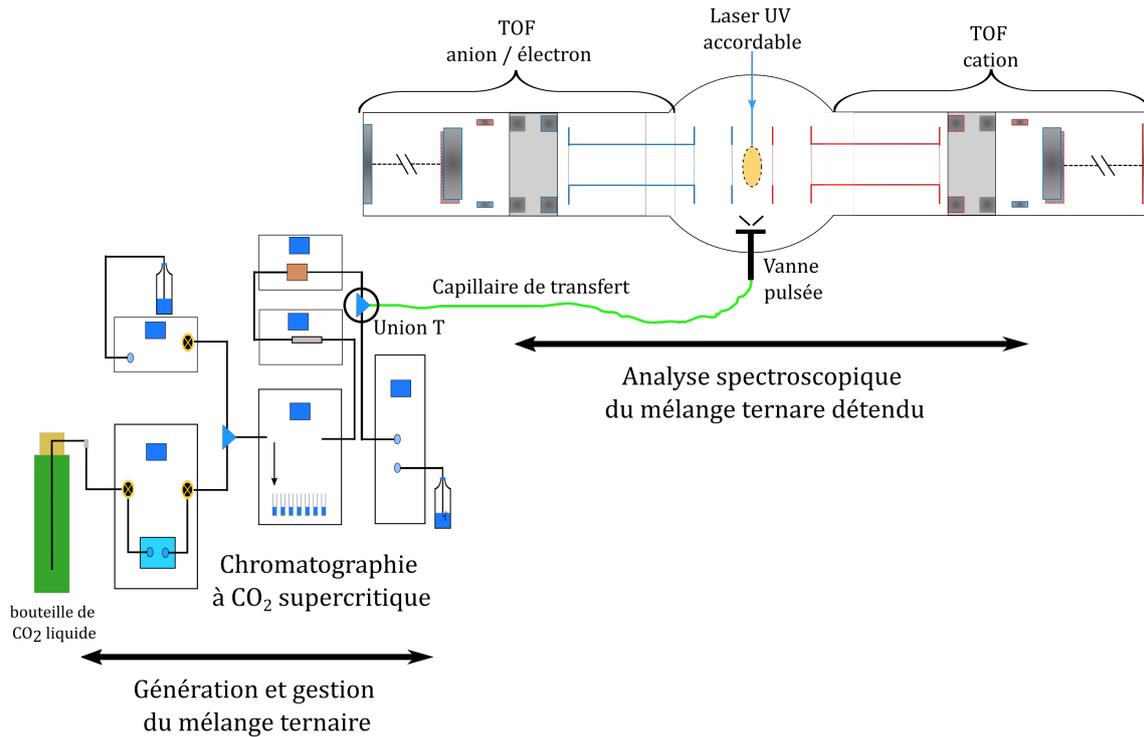


FIGURE 2-2.17 – Schéma général du dispositif expérimental

Bibliographie du chapitre 2-2

- AMIRAV, A., EVEN, U. et JORTNER, J. (1980). « Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams ». *Chemical Physics* 51.1, p. 31-42. DOI : [10.1016/0301-0104\(80\)80077-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80077-2) (cf. p. 55).
- ANDERSON, B. D. et JOHNSTON, M. V. (1987). « Sheath Flow Jet Expansions of Liquids and Supercritical Fluids ». *Applied Spectroscopy* 41.8, p. 1358-1361 (cf. p. 44).
- ASHKENAS, H. et SHERMAN, F. S. (1965). *Structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels*. Rapp. tech. NASA-CR-60423 (cf. p. 54, 55).
- BAAB, S., LAMANNA, G. et WEIGAND, B. (2018). « Two-phase disintegration of high-pressure retrograde fluid jets at near-critical injection temperature discharged into a subcritical pressure atmosphere ». *International Journal of Multiphase Flow* 107, p. 116-130. DOI : [10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.021](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.021) (cf. p. 58, 59).
- BALBINOT FILHO, C. A., DIAS L., J., REBELATTO, E. A. et LANZA, M. (2023). « High-pressure phase equilibrium data of carbon dioxide/food-relevant systems (2011-2022) : Experimental methods, multiphase behavior, thermodynamic modeling, and applications ». *Fluid Phase Equilibria* 572, p. 113851. DOI : [10.1016/j.fluid.2023.113851](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113851) (cf. p. 50).
- BANUTI, D. T. (2015). « Crossing the Widom-line – Supercritical pseudo-boiling ». *The Journal of Supercritical Fluids* 98, p. 12-16. DOI : [10.1016/j.supflu.2014.12.019](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.019) (cf. p. 48).
- BANUTI, D. T., RAJU, M. et IHME, M. (2017). « Similarity law for Widom lines and coexistence lines ». *Physical Review E* 95.5, p. 052120. DOI : [10.1103/PhysRevE.95.052120](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.052120) (cf. p. 48).
- BANUTI, D. T., RAJU, M. et IHME, M. (2020). « Between supercritical liquids and gases – Reconciling dynamic and thermodynamic state transitions ». *The Journal of Supercritical Fluids* 165, p. 104895. DOI : [10.1016/j.supflu.2020.104895](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104895) (cf. p. 48).
- BREEN, P. J., WARREN, J. A., BERNSTEIN, E. R. et SEEMAN, J. I. (1987). « A study of nonrigid aromatic molecules by supersonic molecular jet spectroscopy. I. Toluene and the xylenes ». *The Journal of Chemical Physics* 87.4, p. 1917-1926. DOI : [10.1063/1.453164](https://doi.org/10.1063/1.453164) (cf. p. 62).
- BUCHENAU, H., KNUTH, E. L., NORTHBY, J., TOENNIES, J. P. et WINKLER, C. (1990). « Mass spectra and time-of-flight distributions of helium cluster beams ». *The Journal of Chemical Physics* 92.11, p. 6875-6889. DOI : [10.1063/1.458275](https://doi.org/10.1063/1.458275) (cf. p. 57, 58).
- CHATWELL, R. S., GUEVARA-CARRION, G., GAPONENKO, Y., SHEVTSOVA, V. et VRABEC, J. (2021). « Diffusion of the carbon dioxide-ethanol mixture in the extended critical region ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.4, p. 3106-3115. DOI : [10.1039/D0CP04985A](https://doi.org/10.1039/D0CP04985A) (cf. p. 49).
- CHEN, L. D. (1994). *Heat transfer, fouling, and combustion of supercritical fuels. Final report, 15 August 1992-31 March 1994*. Rapp. tech. AD-A-279906/2/XAB. Iowa Univ., Iowa City, IA (United States). Dept. of Mechanical Engineering (cf. p. 58).
- CHRASTIL, J. (1982). « Solubility of solids and liquids in supercritical gases ». *The Journal of Physical Chemistry* 86.15, p. 3016-3021. DOI : [10.1021/j100212a041](https://doi.org/10.1021/j100212a041) (cf. p. 44).
- CHRISTEN, W. et RADEMANN, K. (2009). « Probing free jet expansions of supercritical fluids ». *Physica Scripta* 80.4, p. 048127. DOI : [10.1088/0031-8949/80/04/048127](https://doi.org/10.1088/0031-8949/80/04/048127) (cf. p. 60).
- DE DEA, S., MILLER, D. R. et CONTINETTI, R. E. (2009). « Cluster and solute velocity distributions in free-jet expansions of supercritical CO(2) ». *The Journal of Physical Chemistry. A* 113.2, p. 388-398. DOI : [10.1021/jp805618z](https://doi.org/10.1021/jp805618z) (cf. p. 57, 59).
- DOHRN, R., PEPPER, S., SECUIANU, C. et FONSECA, J. M. S. (2024). « High-pressure fluid-phase equilibria : Experimental methods, developments and systems investigated (2013–2016) ». *Fluid Phase Equilibria* 579, p. 113978. DOI : [10.1016/j.fluid.2023.113978](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113978) (cf. p. 50).
- DUPONT, J. (2022). « Etudes de la chiralité par spectroscopie laser et spectroscopie de dichroïsme circulaire ». These de doctorat. université Paris-Saclay (cf. p. 64).

- FONSECA, J. M. S., DOHRN, R. et PEPPER, S. (2011). « High-pressure fluid-phase equilibria : Experimental methods and systems investigated (2005–2008) ». *Fluid Phase Equilibria* 300.1, p. 1-69. doi : [10.1016/j.fluid.2010.09.017](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.017) (cf. p. 50).
- GOATES, S. R., ZABRISKIE, N. A., SIMONS, J. K. et KHOUBEHI, B. (1987). « Detection of aerosol formation in the effluent of a supercritical fluid chromatograph ». *Analytical Chemistry* 59.24, p. 2927-2930. doi : [10.1021/ac00151a020](https://doi.org/10.1021/ac00151a020) (cf. p. 58, 59).
- HA, M. Y., YOON, T. J., TLUSTY, T., JHO, Y. et LEE, W. B. (2018). « Widom Delta of Supercritical Gas–Liquid Coexistence ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.7, p. 1734-1738. doi : [10.1021/acs.jpcllett.8b00430](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00430) (cf. p. 49).
- HARMS, J., TOENNIES, J. P. et KNUTH, E. L. (1997). « Droplets formed in helium free-jet expansions from states near the critical point ». *The Journal of Chemical Physics* 106.8, p. 3348-3357. doi : [10.1063/1.473083](https://doi.org/10.1063/1.473083) (cf. p. 57).
- HEZAVE, A. Z., MOWLA, A. et ESMAELZADEH, F. (2011). « Cetirizine solubility in supercritical CO₂ at different pressures and temperatures ». *The Journal of Supercritical Fluids* 58.2, p. 198-203. doi : [10.1016/j.supflu.2011.05.017](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.017) (cf. p. 46).
- HILLENKAMP, M., KEINAN, S. et EVEN, U. (2003). « Condensation limited cooling in supersonic expansions ». *The Journal of Chemical Physics* 118.19, p. 8699-8705. doi : [10.1063/1.1568331](https://doi.org/10.1063/1.1568331) (cf. p. 55, 63).
- IMRE, A. R., GRONIEWSKY, A., GYÖRKE, G., KATONA, A. et VELMOVSZKI, D. (2019). « Anomalous Properties of Some Fluids - with High Relevance in Energy Engineering - in Their Pseudo-critical (Widom) Region ». *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 63.2, p. 276-285. doi : [10.3311/PPch.12905](https://doi.org/10.3311/PPch.12905) (cf. p. 48, 49).
- ISHIUCHI, S.-i. et FUJII, M. (2006). « Development of a Supercritical Fluid Jet Technique for Supersonic Jet Laser Spectroscopy of Nonvolatile and Pyrolytic Molecules ». *Chemistry Letters* 35.9, p. 1044-1045. doi : [10.1246/cl.2006.1044](https://doi.org/10.1246/cl.2006.1044) (cf. p. 44).
- KIM, D., KIM, H. M., YANG, K. Y., KIM, S. K. et KIM, N. J. (2008). « Molecular beam resonant two-photon ionization study of caffeine and its hydrated clusters ». *The Journal of Chemical Physics* 128.13, p. 134310. doi : [10.1063/1.2844806](https://doi.org/10.1063/1.2844806) (cf. p. 62).
- KIRAN, E., P. G. DEBENEDETTI et C. J. PETERS, éd. (2000). *Supercritical Fluids*. Dordrecht : Springer Netherlands. doi : [10.1007/978-94-011-3929-8](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3929-8) (cf. p. 50).
- KNUTH, E. L., SCHÜNEMANN, F. et TOENNIES, J. P. (1995). « Supercooling of H₂ clusters produced in free-jet expansions from supercritical states ». *The Journal of Chemical Physics* 102.15, p. 6258-6271. doi : [10.1063/1.469072](https://doi.org/10.1063/1.469072) (cf. p. 57).
- LAMANNA, G., OLDENHOF, E., BAAB, S., STOTZ, I. et WEIGAND, B. (2012). « Disintegration regimes near the critical point ». *18th AIAA/3AF International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*, p. 5914 (cf. p. 58).
- LAMOUREUX, N., WESTERN, C. M., MERCIER, X. et DESGROUX, P. (2013). « Reinvestigation of the spectroscopy of the A~3Π u-X~3Σ g-transition of the NCN radical at high temperature : Application to quantitative NCN measurement in flames ». *Combustion and Flame* 160.4, p. 755-765. doi : [10.1016/j.combustflame.2012.12.009](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.12.009) (cf. p. 64).
- LENZER, T., BÜRSING, R., DITTMER, A., PANJA, S. S., WILD, D. A. et OUM, K. (2010). « Rotational and Vibrational Cooling in Pulsed High-Pressure Molecular Beam Expansions from 3 bar into the Supercritical Regime ». *The Journal of Physical Chemistry A* 114.22, p. 6377-6383. doi : [10.1021/jp9092207](https://doi.org/10.1021/jp9092207) (cf. p. 55, 64).
- LEUGERS, M. A. et SELISKAR, C. J. (1982). « The rotation-torsion contour of the 2668 Å origin band of toluene. Calculation of the molecular beam fluorescence excitation spectrum ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 91.1, p. 209-217. doi : [10.1016/0022-2852\(82\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90040-6) (cf. p. 63-65).
- LIN, T.-C., SHEN, Y.-J. et WANG, M.-R. (2013). « Effects of superheat on characteristics of flashing spray and snow particles produced by expanding liquid carbon dioxide ». *Journal of Aerosol Science* 61, p. 27-35. doi : [10.1016/j.jaerosci.2013.03.005](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.03.005) (cf. p. 59).

2-2. MÉTHODOLOGIE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

- LINSTROM, P. (1997). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*. DOI : [10.18434/T4D303](https://doi.org/10.18434/T4D303) (cf. p. 45, 48, 57).
- MA, W., ZHAI, S., ZHANG, P., XIAN, Y., ZHANG, L., SHI, R., SHENG, J., LIU, B. et WU, Z. (2018). « Research Progresses of Flash Evaporation in Aerospace Applications ». *International Journal of Aerospace Engineering* 2018.1, p. 3686802. DOI : [10.1155/2018/3686802](https://doi.org/10.1155/2018/3686802) (cf. p. 58).
- MAREEV, E., SEMENOV, T., LAZAREV, A., MINAEV, N., SVIRIDOV, A., POTEKIN, F. et GORDIENKO, V. (2020). « Optical Diagnostics of Supercritical CO₂ and CO₂-Ethanol Mixture in the Widom Delta ». *Molecules* 25.22, p. 5424. DOI : [10.3390/molecules25225424](https://doi.org/10.3390/molecules25225424) (cf. p. 49, 60).
- MARTÍN, Á. et JOSÉ COCERO, M. (2016). « Supercritical Fluids ». *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Sous la dir. de KIRK-OTHMER. 1^{re} éd. Wiley, p. 1-28. DOI : [10.1002/0471238961.1921160504092415.a01.pub3](https://doi.org/10.1002/0471238961.1921160504092415.a01.pub3) (cf. p. 45, 47).
- MORSE, M. D. (1996). « Supersonic Beam Sources ». *Experimental Methods in the Physical Sciences*. T. 29. Elsevier, p. 21-47. DOI : [10.1016/S0076-695X\(08\)60784-X](https://doi.org/10.1016/S0076-695X(08)60784-X) (cf. p. 53, 55).
- OAKES, R. S., CLIFFORD, A. A. et RAYNER, C. M. (2001). « The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry ». *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 9, p. 917-941. DOI : [10.1039/B101219N](https://doi.org/10.1039/B101219N) (cf. p. 46).
- PLOETZ, E. A. et SMITH, P. E. (2019). « Gas or Liquid? The Supercritical Behavior of Pure Fluids ». *The Journal of Physical Chemistry B* 123.30, p. 6554-6563. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b04058](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04058) (cf. p. 48).
- RAVEENDRAN, P., IKUSHIMA, Y. et WALLEN, S. L. (2005). « Polar Attributes of Supercritical Carbon Dioxide ». *Accounts of Chemical Research* 38.6, p. 478-485. DOI : [10.1021/ar040082m](https://doi.org/10.1021/ar040082m) (cf. p. 47).
- RIJS, A. M. et J. OOMENS, éd. (2015). *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*. T. 364. Topics in Current Chemistry. Cham : Springer International Publishing. DOI : [10.1007/978-3-319-19204-8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19204-8) (cf. p. 62).
- SARIC, D., GUEVARA-CARRION, G. et VRABEC, J. (2022). « Thermodynamics of supercritical carbon dioxide mixtures across the Widom line ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.46, p. 28257-28270. DOI : [10.1039/D2CP02701A](https://doi.org/10.1039/D2CP02701A) (cf. p. 48).
- SASSIAT, P. R., MOURIER, P., CAUDE, M. H. et ROSSET, R. H. (1987). « Measurement of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and correlation with the equation of Wilke and Chang ». *Analytical Chemistry* 59.8, p. 1164-1170. DOI : [10.1021/ac00135a020](https://doi.org/10.1021/ac00135a020) (cf. p. 47).
- SCHEIDEMANN, A., TOENNIES, J. P. et NORTHBY, J. A. (1990). « Capture of neon atoms by He_4 clusters ». *Physical Review Letters* 64.16, p. 1899-1902. DOI : [10.1103/PhysRevLett.64.1899](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1899) (cf. p. 57).
- SCOLES, G. (1988). *ATOMIC AND MOLECULAR BEAM METHODS : Volume 1*. New York NY : Oxford University Press (cf. p. 52).
- SMALLEY, R. E., LEVY, D. H. et WHARTON, L. (1976). « The fluorescence excitation spectrum of the HeI₂ van der Waals complex ». *The Journal of Chemical Physics* 64.8, p. 3266-3276. DOI : [10.1063/1.432667](https://doi.org/10.1063/1.432667) (cf. p. 63).
- SPAN, R. et WAGNER, W. (1996). « A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25, p. 1509-1596. DOI : [10.1063/1.555991](https://doi.org/10.1063/1.555991) (cf. p. 45, 48, 49, 57).
- SPRINGSTON, S. R. et NOVOTNY, M. (1984). « Mobile-phase solute mass transfer in supercritical fluid chromatography ». *Analytical Chemistry* 56.11, p. 1762-1766. DOI : [10.1021/ac00275a002](https://doi.org/10.1021/ac00275a002) (cf. p. 47).
- TENG, L., BAI, J., LI, Y. et WANG, C. (2021). « An Experiment on Flashing-Spray Jet Characteristics of Supercritical CO₂ from Various Orifice Geometries ». *Frontiers in Energy Research* 9. DOI : [10.3389/fenrg.2021.697031](https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.697031) (cf. p. 58).
- WESTERN, C. M. (2017). « PGOPHER : A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra ». *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 186, p. 221-242. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010> (cf. p. 64).
- WILEY, W. C. et McLAREN, I. H. (1955). « Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution ». *Review of Scientific Instruments* 26.12, p. 1150-1157. DOI : [10.1063/1.1715212](https://doi.org/10.1063/1.1715212) (cf. p. 66).

Première version (V1) de la source pulsée pour la vaporisation de molécules neutres assistée par CO₂ supercritique

Sommaire

2-3.1 Description de la première source (V1)

2-3.1.1 Ensemencement du fluide supercritique

2-3.1.2 Adaptation mécanique : caractéristiques et conformité aux exigences techniques

2-3.2 Performances de la source

2-3.2.1 Corrélation entre les injections et le signal d'ions

2-3.2.2 Profil du jet : évolution temporelle des espèces moléculaires dans la détente supersonique

2-3.2.3 Spectroscopie et température du jet

2-3.3 Analyse de l'aérosol formé par la détente du mélange ternaire

2-3.3.1 Spectrométrie de masse des espèces observées au sein du jet

2-3.3.2 Caractérisation spectroscopique des agrégats formés dans l'aérosol

2-3.3.3 Conséquences pour cette source

Bibliographie du chapitre 2-3

Ce chapitre présente la première version (V1) d'une source pulsée conçue pour la vaporisation de molécules neutresensemencées dans le CO₂ supercritique (CO_{2sc}), dans le but de réaliser des expériences de spectroscopie UV et IR résolues en masse et en conformation. Je commencerai par décrire en détail cette source, avant de discuter de ses performances en analysant les caractéristiques du jet supersonique formé, en particulier la température rotationnelle des espècesensemencées. Une attention particulière sera portée à la distribution du toluène dans l'aérosol formé, en examinant la proportion de monomères isolés par rapport à ceux présents dans des agrégats, puis en évaluant la composition et la distribution en taille de ces agrégats. Enfin, j'analyserai les implications de ces observations sur l'utilisation de la V1 pour la vaporisation de molécules neutres.

2-3.1 Description de la première source (V1)

Comme déjà mentionné dans les [chapitre 2-1](#) et [chapitre 2-2](#), l'objectif principal de cette nouvelle source est de vaporiser des molécules neutres à partir d'une solution injectée dans le CO_{2sc} contenant à la fois le solvant et l'analyte, ce dernier étant la molécule d'intérêt à étudier spectroscopiquement.

La technique de vaporisation présentée ici se déroule en deux étapes principales :

- Ensemencement du fluide supercritique avec la solution contenant l'analyte à vaporiser.
- Détente supersonique du mélange ternaire : CO_{2sc}, solvant et analyte.

Nous allons maintenant décrire le principe de fonctionnement de cette source de vaporisation et expliquer comment elle essaye de répondre aux exigences des caractéristiques souhaitées.

2-3.1.1 Ensemencement du fluide supercritique

L'ensemencement du CO_{2sc} est une étape essentielle dans cette nouvelle technique de vaporisation. Il est nécessaire d'injecter une quantité connue de la solution contenant l'analyte (quelques microlitres) dans le CO_{2sc} qui doit être maintenu sous des conditions bien définies de pression, de température, et de débit volumique. Pour que l'analyte soit correctement acheminé jusqu'à la vanne pulsée, il est nécessaire que le mélange ternaire reste une phase condensée homogène. Ainsi, la bonne solubilisation de l'analyte dans le fluide supercritique doit être contrôlée.

Comme expliqué dans le [chapitre 2-2](#), le CO_{2sc} est généré à partir de CO₂ liquide, amené à des conditions de pression et de température qui permettent la génération de la phase supercritique du CO₂. La pompe à CO₂ et le [régulateur de contre-pression \(RCP\)](#) 1 jouent un rôle clé dans le maintien de ces conditions dans l'ensemble du circuit de la [chromatographie à phase supercritique - supercritical fluid chromatography \(SFC\)](#). La pompe assure un débit volumique constant au sein de celle-ci, tandis que le RCP impose une pression stable au système.

Un ensemble de flacons de 2 mL contenant la solution d'intérêt peut être installé dans l'échantillonneur automatique. Ce dernier prélève entre 1 et 20 µL de solution qu'il injecte dans le fluide supercritique.

Dans tout ce chapitre, une solution s₁ de toluène dans l'éthanol à 1,9 mol·L⁻¹ (1 mL de toluène dans 4 mL d'éthanol) sera utilisée.

Pour contrôler l'ensemencement correct de la phase supercritique, il est possible de réaliser un spectre UV-visible de 200 à 600 nm grâce à un spectrophotomètre intégré à la SFC, comme illustré sur la [figure 2-2.7](#). L'exemple est donné ici dans la [figure 2-3.1](#) pour la solution s₁. On observe qu'il n'y a pas de phénomènes de démixtion du mélange ternaire, qui se manifesteraient par des phénomènes de diffusion de la lumière dans tout le domaine UV-visible, comme décrit par TANIGUCHI et LINDSEY (2024). Cette observation confirme l'homogénéité du mélange ternaire qui traverse le spectrophotomètre. Cela indique que le toluène et l'éthanol sont bien solubles dans le CO_{2sc} à ces concentrations

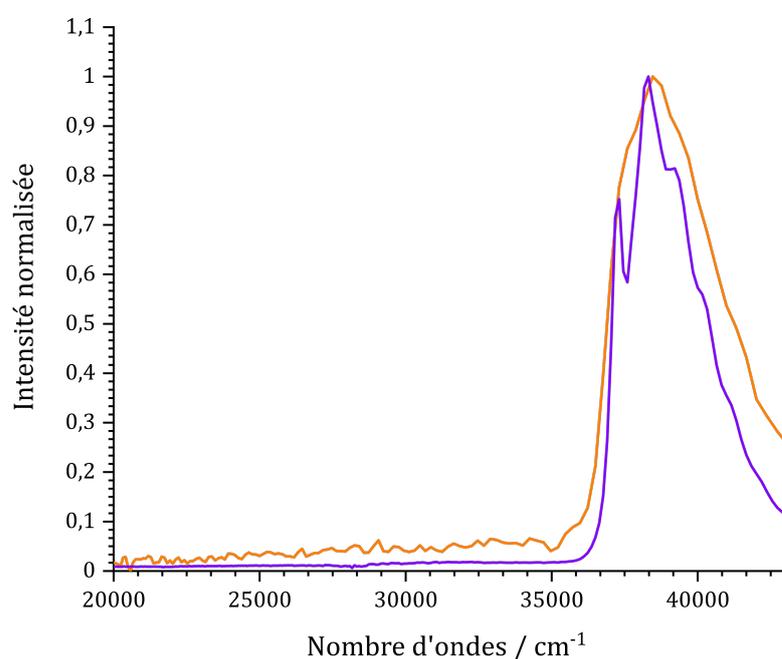


FIGURE 2-3.1 – Comparaison de la spectroscopie d'absorption UV-Visible de deux solutions de toluène. En violet : spectroscopie d'absorption UV-Visible du toluène ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans l'éthanol enregistrée à pression atmosphérique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et en orange : spectroscopie d'absorption UV-Visible d'une solution de toluène dans l'éthanol injectée ($2 \text{ } \mu\text{L}$) dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ maintenu à 200 bar à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

et dans les conditions de pression et de température appliquées, comme l'a observé Wu et al. (2006). Les différences entre le spectre dans l'éthanol et dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ sont principalement dues à la résolution spectrale inférieure du spectrophotomètre du circuit SFC. Dans ces conditions, il n'y a pas de solvatochromisme mesurable entre l'éthanol pur et le $\text{CO}_{2\text{sc}}$. Cette technique permet également de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorbance de l'analyte, donnée utile pour les analyses ultérieures.

En effet, il est également possible de fixer la longueur d'onde du spectrophotomètre et d'enregistrer le signal d'absorbance en fonction du temps à cette longueur d'onde. Généralement, on fixe la longueur d'onde au maximum de l'absorption de l'analyte, déterminé par la méthode décrite précédemment. Pour la solution de toluène, la longueur d'onde est fixée à 260 nm . On obtient ainsi un chromatogramme constitué d'un pic, qui correspond au passage de l'analyte à travers le spectrophotomètre, comme illustré dans la figure 2-3.2. Ce chromatogramme dépend de plusieurs conditions expérimentales, citées ci-dessous, qui ont été optimisées pour notre application.

- concentration de la solution prélevée,
- volume de solution injecté,
- pression du circuit SFC,
- débit régulé par la pompe à CO_2 .

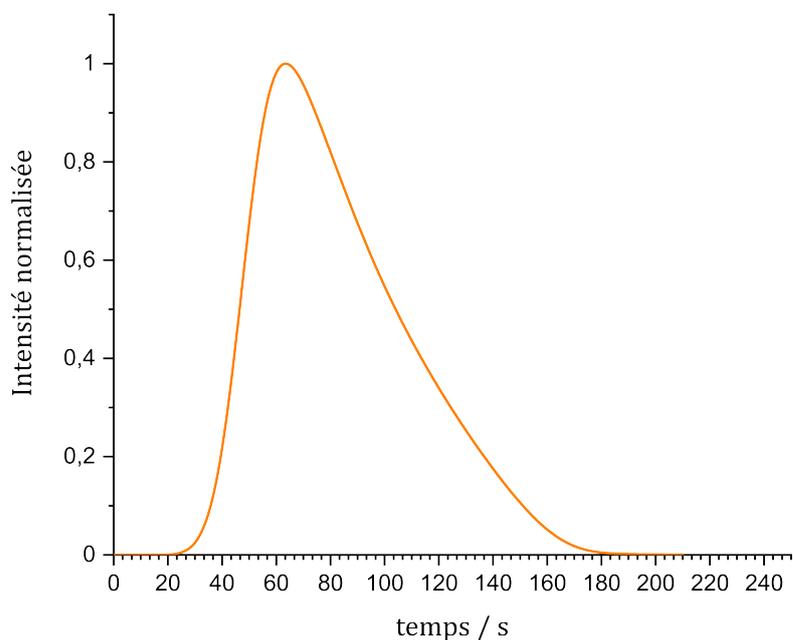


FIGURE 2-3.2 – Exemple de chromatogramme. Chromatogramme obtenu après l'injection de 1 μL de solution s_1 dans le $\text{CO}_{2\text{sc}}$ maintenu à 200 bar et un débit de $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le détecteur est situé à la fin du circuit de la SFC, juste avant le capillaire de transfert vers la vanne pulsée. À partir du chromatogramme enregistré en un point spécifique du circuit de la SFC pour un ensemble de paramètres fixe, il est possible de déterminer deux temps :

- le temps de rétention de l'analyte dans la SFC ;
- le temps de passage devant le détecteur.

Le temps de rétention correspond au temps nécessaire pour que l'analyte élué. Il est calculé comme la différence entre le temps du maximum d'intensité du chromatogramme et le temps d'injection, ce dernier étant pris comme origine. Dans le cas présent, seul le circuit de la SFC, constitué de tubes capillaires, est responsable de ce temps, puisqu'il n'y a pas de colonne chromatographique. Selon la figure 2-3.2, le temps de rétention est de 63 s.

Le temps de passage devant le détecteur peut être défini par la largeur à mi-hauteur du pic chromatographique. Dans ce cas, il est d'environ 55 s.

Par la suite, le détecteur UV-Visible ne sera plus utilisé, et l'entrée de la ligne de transfert vers le dispositif de spectroscopie laser sera située au même niveau, réalisée grâce à une union en T, comme illustré dans la figure 2-2.17. Ainsi, le temps de passage reste inchangé.

Sauf précision contraire, dans tout le chapitre 2-3, les mêmes paramètres pour la SFC ont été utilisés, comme résumé dans le tableau 2-3.1.

pression / bar	130
débit / mL · min ⁻¹	0,3

TABLEAU 2-3.1 – Récapitulatif des paramètres de la SFC habituellement utilisés.

2-3.1.2 Adaptation mécanique : caractéristiques et conformité aux exigences techniques

Pour réaliser la deuxième étape décrite au début de la section 2-3.1, il est nécessaire d'effectuer une adaptation mécanique, dont le schéma est illustré à la figure 2-3.3.

Les principaux objectifs de cette adaptation mécanique sont :

- Supporter la différence de pression entre le mélange ternaire produit par la SFC (typiquement 130 bar), et le vide de l'enceinte où est réalisée la spectroscopie laser.
- Fonctionner dans la zone de travail définie sur la figure 2-2.10.
- Former un jet supersonique pulsé.

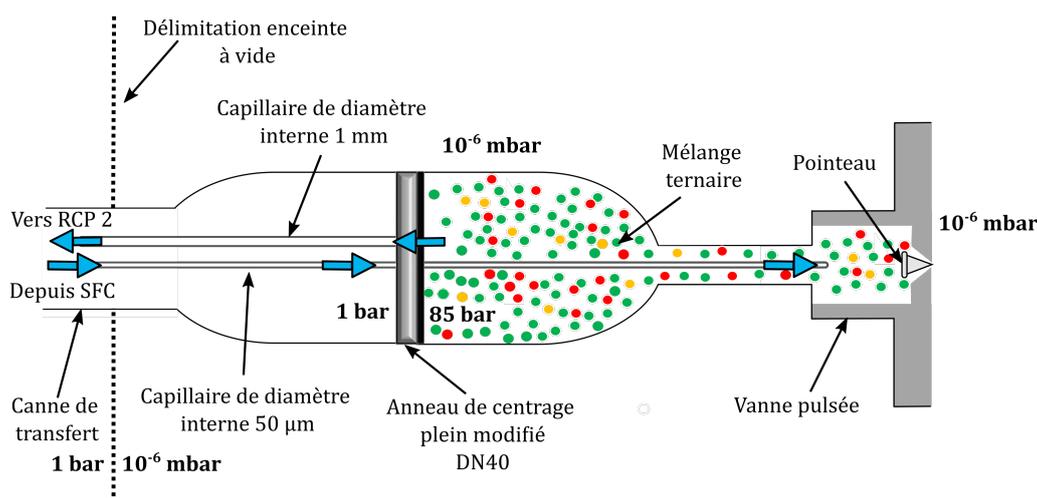


FIGURE 2-3.3 – Schéma de la V1 de la source de vaporisation pulsée. Les flèches bleues indiquent le sens de circulation du fluide à travers l'anneau de centrage modifié. Les cercles verts, rouges et orange représentent respectivement le CO₂, le solvant et l'analyte.

Pour ce faire, le mélange ternaire est acheminé jusqu'à un réservoir en amont de la vanne pulsée, où il subit une première détente, passant de 130 bar à 85 bar. Un anneau de centrage plein a été installé pour assurer l'étanchéité entre l'atmosphère et le réservoir. Ce dernier a été modifié pour y ajouter deux unions pour capillaires métalliques, comme le montre la partie 2 de la figure 2-3.4, permettant l'entrée et la sortie du fluide dans le réservoir.

Cette zone est maintenue à 85 bar grâce à un second RCP que nous appellerons RCP 2, qui régule la pression du réservoir en contrôlant le débit de sortie. La température est d'environ 20-25 °C. En supposant que les propriétés physico-chimiques du mélange ternaire évoluent de manière similaire à celles du CO₂, ces conditions de pression et

2-3. PREMIÈRE VERSION (V1) DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

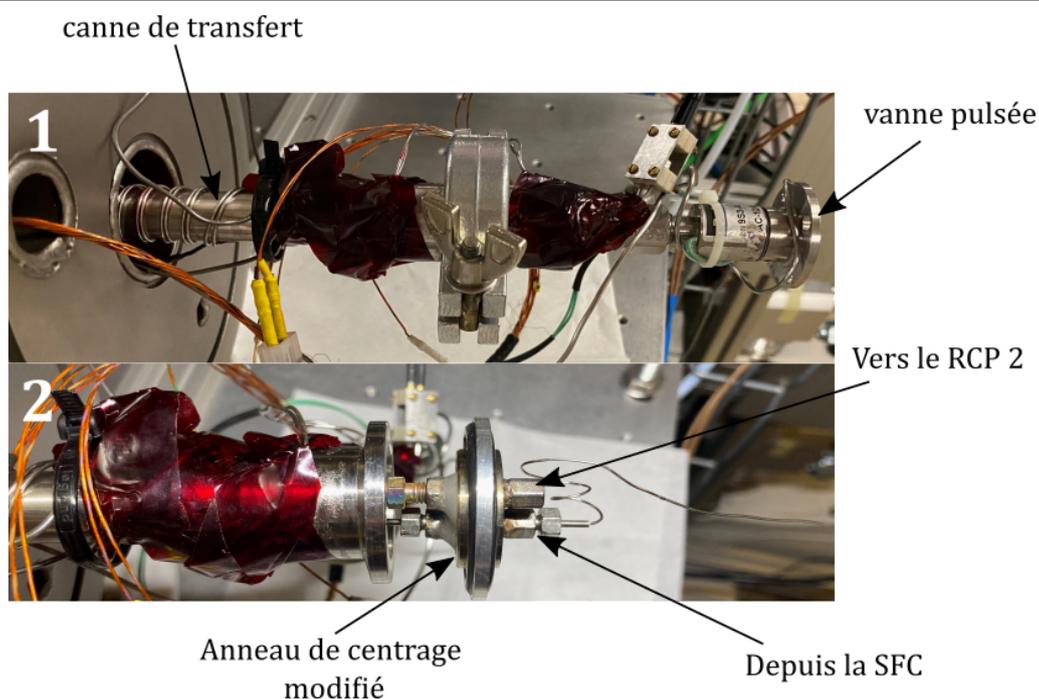


FIGURE 2-3.4 – Photo de la source V1. en haut - 1 : photo de la source montée et en bas - 2 : photo de la source avec la partie à haute pression (85 bar) démontée. L'ensemble est à mettre en relation avec la figure 2-3.3

de température permettent de maintenir la densité du mélange ternaire proche de celle du CO₂ liquide ou du CO₂ supercritique ayant les propriétés d'un liquide (CO_{2sc-L}) (cf. chapitre 2-2). Cette configuration évite la démixtion du solvant et de l'analyte transportés par le CO_{2sc} lors de la détente dans le réservoir.

Le mélange ternaire entrant, issu de la SFC, est acheminé via un capillaire de transfert de 50 µm de diamètre interne, connecté à un autre capillaire de même diamètre à l'aide de l'anneau de centrage modifié. Ce dispositif permet de détendre le mélange au niveau de la vanne pulsée. La détente dans le réservoir se fait donc à travers un capillaire ayant le même diamètre interne que celui utilisé pour l'acheminement du fluide. La sortie vers le RCP2 est assurée par un capillaire de 1 mm de diamètre interne. La différence significative de diamètre entre l'entrée et la sortie permet au RCP 2 de réguler la pression en ajustant le débit de sortie, garantissant ainsi un flux continu au sein du réservoir amenant à un régime stationnaire et la pression souhaitée de 85 bar.

En appliquant la formule Hagen-Poiseuille au capillaire de transfert, il est possible d'estimer le débit volumique induit par la différence de pression entre la pression au niveau du T (130 bar) et celle imposée par le RCP 2 (85 bar) :

$$D_v(\text{RCP2}) = \frac{\Delta P \pi R^4}{8 \eta L} \quad (2-3.1)$$

Où :

- D_v est le débit volumique.
- ΔP est le différentiel de pression.
- R est le rayon du capillaire.
- η est la viscosité dynamique.
- L est la longueur du tube.

D'après les données utilisées pour réaliser la [figure 2-2.4](#), la viscosité à 130 bar et 25 °C est de $8,2685 \cdot 10^{-5}$ Pa·s (SPAN et WAGNER, 1996; LINSTROM, 1997) et on la considère comme constante car elle varie assez peu entre les deux pressions. On obtient alors :

$$D_v(\text{RCP2}) = \frac{(130 \cdot 10^5 - 85 \cdot 10^5) \times \pi \times (25 \cdot 10^{-6})^4}{8 \times 8,2685 \cdot 10^{-5} \times 2} = 4,2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ soit } 0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

Sachant qu'au niveau du T, la loi de conservation des débits volumiques peut s'appliquer, on trouve que :

$$D_v(\text{SFC}) = D_v(\text{RCP 1}) + D_v(\text{RCP 2}) \quad (2-3.2)$$

Sachant que le débit nécessaire pour maintenir à 130 bar la [SFC](#) est observé à $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, la valeur de $D_v(\text{RCP 2})$ calculée permet d'expliquer le débit nécessaire de la [SFC](#).

La vanne pulsée permet ensuite de détendre le mélange du réservoir vers l'enceinte à vide, créant ainsi un jet supersonique. Comme expliqué dans le [chapitre 2-2](#), son ouverture cadencée à 20 Hz génère un jet supersonique pulsé.

Nous allons maintenant examiner les différentes caractéristiques du jet supersonique formé par cette source.

2-3.2 Performances de la source

L'objectif est d'évaluer les performances de la source en termes de :

1. génération de l'analyte sous forme de monomères isolés,
2. refroidissement de l'analyte lors de la détente.

Le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) est utilisé comme système de référence. Ce choix repose sur les raisons suivantes :

- sa bonne solubilité dans le CO_{2sc} , comme détaillé dans la [sous-section 2-3.1.1](#) ;
- sa grande volatilité ;
- sa spectroscopie par [ionisation résonante à deux photons \(IR2P\)](#) bien connue (BRENN et al., 1987).

2-3. PREMIÈRE VERSION (V1) DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

Molécule	Masse molaire / g · mol ⁻¹
Toluène	92
CO ₂	44
Éthanol	46

TABLEAU 2-3.2 – Masses molaires des composés du mélange ternaire à vaporiser.

Dans les [section 2-3.2](#) et [section 2-3.3](#), nous avons utilisé la solution s_1 mentionnée à la page 74.

Les masses molaires des trois composés vaporisés sont donnés dans le [tableau 2-3.2](#).

Ces différentes masses molaires seront utiles pour l'analyse des spectres de masse obtenus par la suite.

Pour la [section 2-3.2](#) et la [section 2-3.3](#), le diamètre de la tuyère est de 250 μm .

2-3.2.1 Corrélation entre les injections et le signal d'ions

Les espèces neutres vaporisées à l'aide de la source **V1** décrite dans la [section 2-3.1](#) sont ionisées suivant le schéma de l'IR2P (cf. [sous-section 2-2.3.1](#)). Les cations ainsi formés sont collectés par le [spectromètre de masse à temps de vol - time-of-flight mass spectrometer \(TOF-MS\)](#) cationique. Pour le toluène, la longueur d'onde est fixée sur la transition 0_0^0 afin d'optimiser les conditions permettant la formation des ions à partir de molécules refroidies. Cette transition est l'origine de la première transition électronique du toluène dans le proche UV et qui se situe à 37477 cm^{-1} .

Comme attendu suivant le temps de rétention mesuré à 63 s, le signal de toluène est observé un peu plus d'une minute après l'injection au niveau de la **SFC**, un signal est détecté, comme illustré dans la [figure 2-3.5](#). Ce signal augmente rapidement au début en raison de l'arrivée de l'injection dans le réservoir, puis diminue de manière exponentielle, principalement à cause du flux continu traversant le réservoir. Le taux de fuite varie entre 0,1 et 1 $\text{mbar} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ en fonction de la durée d'ouverture typiquement employée au cours d'une expérience. On peut ainsi déduire un débit massique lié à l'ouverture de la vanne.

On a :

$$D_m = \frac{M_{\text{CO}_2} Q}{RT}$$

Où :

- D_m est le débit massique.
- M_{CO_2} est la masse molaire du CO₂.
- Q est le taux de fuite.
- R est la constante des gaz parfaits.
- T est la température.

On peut en déduire que les valeurs de taux de fuite correspondent à un débit massique de 0,01 à 0,1 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce débit peut être comparé au débit massique entrant dans

la vanne pulsée calculé précédemment car il est conservé, même lors d'un changement d'état. En considérant la masse volumique, ρ constante entre 130 et 85 bar, il est possible d'estimer le débit massique, \mathcal{D}_m .

$$\mathcal{D}_m(\text{RCP 2}) = \rho \mathcal{D}_v(\text{RCP 2}) = 0,85687 \times 0,25 = 0,21 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$$

En comparaison avec $\mathcal{D}_m(\text{RCP 2})$, on constate que ce dernier est suffisant pour alimenter la vanne pulsée dans les conditions de fonctionnement typiques de l'expérience.

De plus, on observe que les valeurs de débit massique calculées ne deviennent négligeables qu'à des taux de fuite faibles. Cela indique que la fuite de la vanne n'est négligeable qu'à de faibles ouvertures. Ces conditions de régime à bas débit ont été appliquées pour les expériences d'estimation des temps caractéristiques de vidange qui suivent.

La [figure 2-3.5](#) montre deux pics, chacun correspondant à une injection, mais de volumes différents.

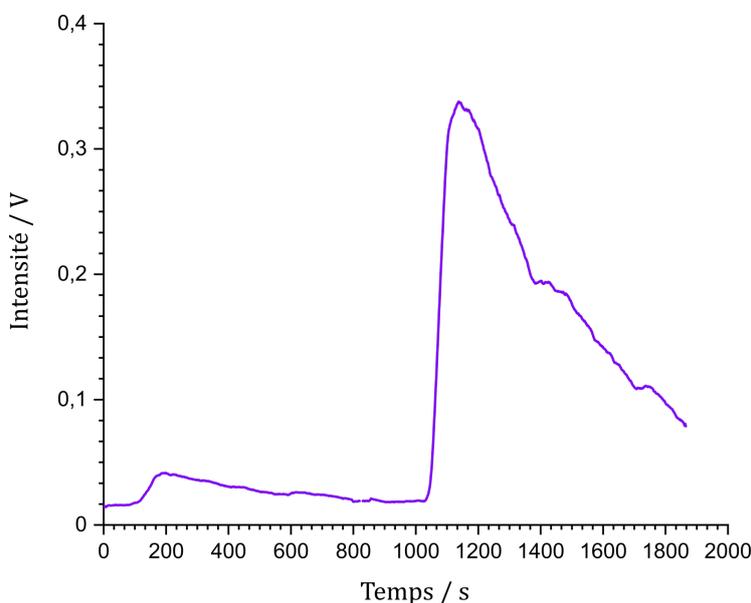


FIGURE 2-3.5 – Évolution de l'intensité du signal de cations toluène en fonction du temps suivant deux injections. Le premier pic, observé vers 200 s, résulte d'une injection de 2 μL , tandis que le second, vers 1200 s, provient d'une injection de 10 μL .

À partir d'un ajustement par une exponentielle décroissante, il est possible de mesurer le temps de vidange du réservoir associé à chaque injection. Un programme Python a été utilisé pour réaliser cet ajustement sur les deux signaux présentés dans la [figure 2-3.5](#).

L'équation littérale de l'ajustement est : $I(t) = a \cdot e^{-\frac{1}{b} \cdot t} + c$

Où :

- I est l'intensité ajustée.
- t est le temps.
- a est l'amplitude initiale.

- b est le temps de vidange.
- c est l'asymptote.

Un exemple de l'ajustement sur la deuxième décroissance est présenté à la figure 2-3.6.

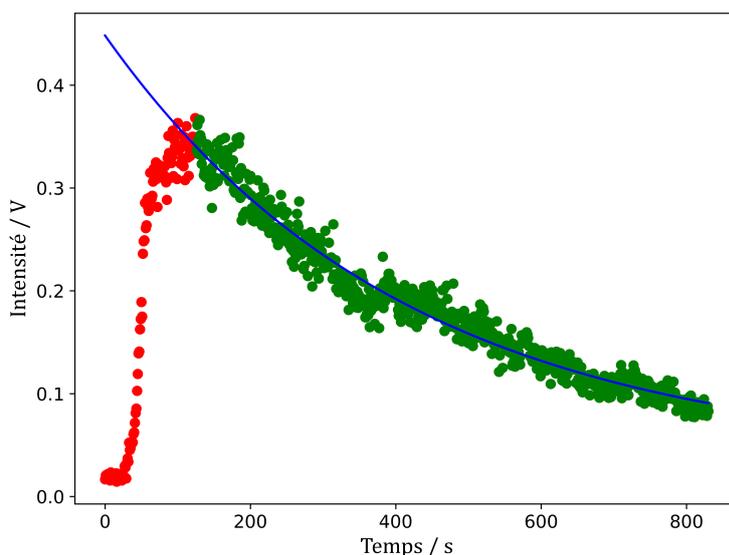


FIGURE 2-3.6 – Ajustement par une exponentielle décroissante du second signal. Point rouge : données non-sélectionnées, point vert : données sélectionnées pour l'ajustement et ligne bleu : courbe ajustée.

	Temps caractéristique
Premier pic	7 min 10 s ± 40 s
Second pic	6 min 50 s ± 15 s

TABLEAU 2-3.3 – Temps de vidange lié aux deux injections.

Les deux temps de vidange obtenus, présentés dans la [tableau 2-3.3](#), montrent que ces valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme que le temps de vidange du réservoir ne dépend pas de la quantité de toluène injectée, comme attendu.

Il est alors possible de définir un temps caractéristique de la vidange du réservoir noté τ en faisant la moyenne des deux temps de vidange obtenus précédemment. On en déduit que $\tau = 7 \text{ min } 00 \text{ s} \pm 28 \text{ s}$.

Pour éviter les modulations du signal causées par le flux continu dans le réservoir et obtenir un signal stable dans le temps, une séquence d'injection spécifique a été mise en place. J'ai choisi d'injecter 1 μL de solution toutes les 1,5 minutes. Ce temps entre chaque injection est en accord avec le temps de passage mesuré à l'entrée du capillaire de transfert, qui est d'environ 60 s, permettant ainsi un recouvrement entre chaque injection et minimisant les fluctuations du signal. Sur la [figure 2-3.7](#), la courbe violette illustre le

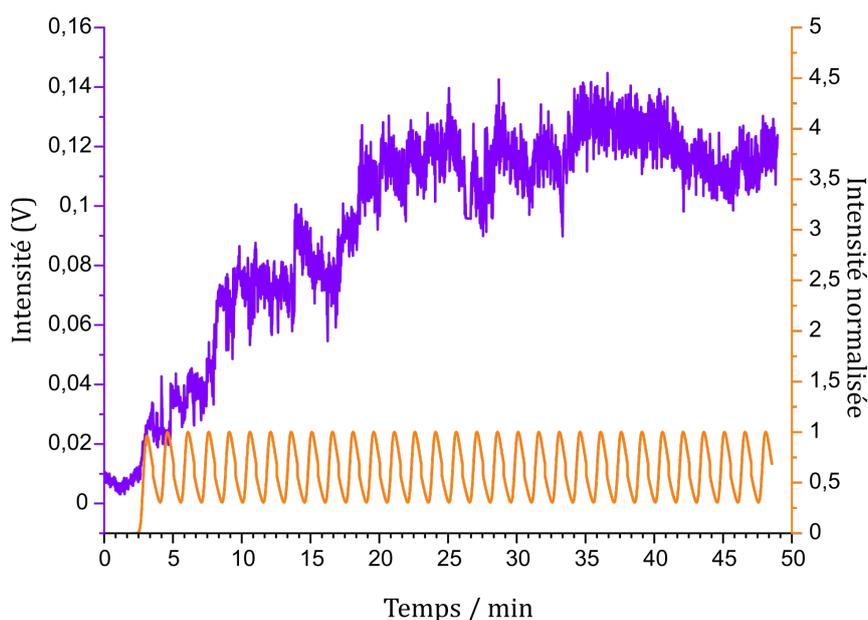


FIGURE 2-3.7 – Injections successives et signal d’ions. En orange : ensemble des chromatogrammes obtenus par le détecteur UV-visible de la SFC pour chaque injection de 1 μL . En violet : signal du cation toluène formé par IR2P.

signal de toluène obtenu avec cette séquence d’injection. On observe que les modulations liées aux injections deviennent négligeables après une vingtaine de minutes, permettant de réaliser nos analyses.

On peut observer que chaque injection est corrélée à une augmentation du signal d’ions. En effet, les injections sont effectuées plus rapidement que le réservoir ne se renouvelle (1,5 min contre 7 min), entraînant ainsi un effet cumulatif. L’intensité du signal d’ions augmente donc jusqu’à atteindre un seuil, représentant un équilibre entre le toluène entrant depuis la SFC et celui sortant vers le RCP 2.

Dans ces conditions, il est possible d’étudier d’autres paramètres du jet sans que le signal d’ions ne soit affecté par les fluctuations dues aux injections.

Pour une injection de 1 μL de solution s1 dans 0,3 mL de CO_2 par minute, le tableau 2-3.4 donne les proportions moyennes d’espèces détendues par molécule d’analyte, comme expliqué dans le chapitre 2-2.

Solution	Analyte	Solvant	CO_2
s1	1	7	$3 \cdot 10^3$

TABLEAU 2-3.4 – Proportion relative moyenne d’espèces présentes dans la détente pour une molécule de toluène.

On peut alors remarquer que le toluène et l’éthanol sont bien négligeables devant la proportion de CO_2 .

2-3.2.2 Profil du jet : évolution temporelle des espèces moléculaires dans la détente supersonique

La figure 2-3.8 montre le profil de jet, introduit dans le chapitre 2-2, obtenu en sélectionnant la masse du toluène dans le spectre de masse pour la transition 0_0^0 du toluène. On observe la présence de trois zones distinctes : deux pics (zones jaune et bleue) et un minimum entre les deux.

À partir de ce profil de jet, deux questions principales se posent :

1. Dans quelle partie du jet, bleu ou jaune, se trouvent les monomères de toluène les mieux refroidis ?
2. Quelles sont les causes de la diminution du signal entre les deux zones colorées ?

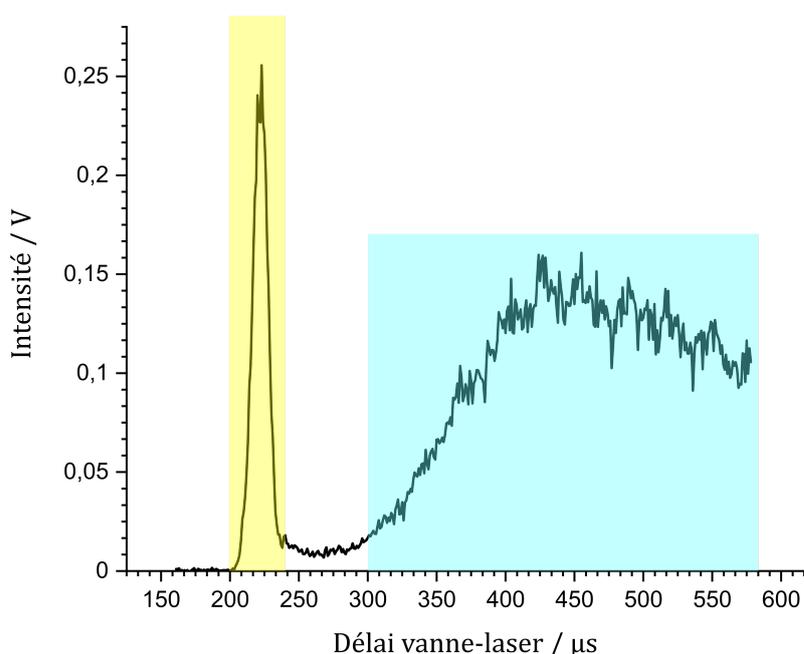


FIGURE 2-3.8 – Profil de jet du toluène monomère. Profil réalisé avec le laser fixé à 37477 cm^{-1} .

Pour répondre à ces différentes questions, une étude spectroscopique devient primordiale.

2-3.2.3 Spectroscopie et température du jet

2-3.2.3.1 Position des monomères froids dans l'impulsion

Nous allons tout d'abord présenter une étude spectroscopique qualitative des zones bleue et jaune du profil de jet présenté dans la figure 2-3.8.

Dans cette expérience et les suivantes, la première transition électronique $\pi-\pi^*$ du toluène est sondée. Comme expliqué dans le chapitre 2-2, la formation d'un jet superso-

nique permet le refroidissement des analytes présents dans le jet. Si le refroidissement est optimal, les analytes sont alors mis dans leur niveau électronique et vibrationnel fondamental. Dans le cas présent, nous sondons principalement la transition $S_0 \rightarrow S_1(0-0)$ de type b du toluène. De façon qualitative, un spectre avec un contour plus large indique que les espèces sont moins bien refroidies dans cette partie du jet.

En balayant le laser UV sur la gamme spectrale de la transition 0_0^0 et en fixant le délai vanne-laser (DVL) à 235 μs et 370 μs , j'ai obtenu les deux spectres présentés dans la figure 2-3.9.

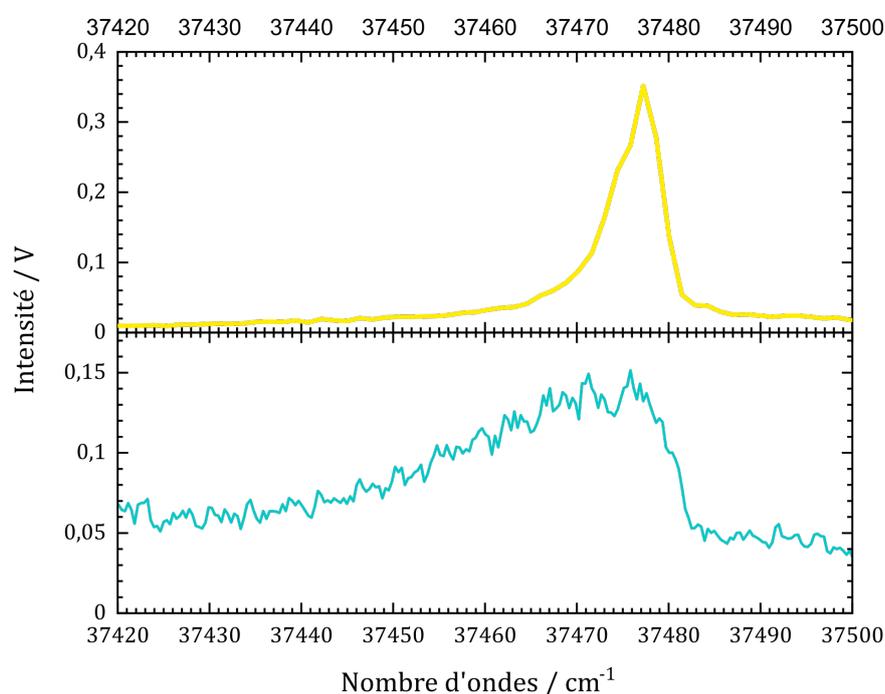


FIGURE 2-3.9 – Spectroscopie de l'origine de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène. En haut DVL = 235 μs et en bas DVL = 370 μs pour une pression génératrice de 85 bar, une température de 30 °C et une tuyère de 250 μm . (Cf. figure 2-3.8)

Sur la figure 2-3.9, il est immédiatement visible que le contour du spectre du bas est beaucoup plus large que celui du haut. De manière qualitative, cela permet de conclure que le toluène le plus froid se situe dans le premier pic du profil de jet, c'est-à-dire dans la zone jaune. Cette observation est cohérente avec les résultats de PANG et al. (1989), qui ont noté que les espèces les plus froides dans leur jet, formé à partir d'une détente de $\text{CO}_{2\text{sc}}$, se trouvent au début du jet. Cette situation s'explique par le fait que l'on sonde le jet supersonique à deux moments différents dans l'impulsion : le toluène refroidi au début de l'impulsion se réchauffe ensuite.

2-3.2.3.2 Analyse quantitative du refroidissement d'une détente de fluide supercritique

Nous allons réaliser une étude quantitative du refroidissement obtenu par la détente du mélange ternaire en estimant la température rotationnelle des analytes dans le jet formé.

Nous nous concentrons sur l'analyse spectroscopique du toluène en sondant la même transition du toluène qu'énoncée précédemment et en se plaçant au maximum du premier pic du profil de jet (en jaune sur la [figure 2-3.8](#)), composé des espèces les plus froides, pour estimer la température rotationnelle du jet supersonique.

Comme indiqué dans la [chapitre 2-2](#), le jet supersonique dépend de plusieurs paramètres, tels que la pression P_0 , la température T_0 , les caractéristiques thermodynamiques du fluide (gaz porteur ou mélange ternaire) et le diamètre de la tuyère D_0 .

Pour maintenir la densité du mélange ternaire proche de celle du CO₂ liquide et respecter la pression maximale de la vanne pulsée, P_0 doit être entre 74 et 85 bar, et T_0 inférieure à 40 °C ([figure 2-2.10](#)).

Enfin, j'ai modifié la nature du gaz porteur et la pression génératrice pour observer des changements spectroscopiques induits par ces modifications. L'objectif est d'évaluer la possibilité d'utilisation des détentes de mélange ternaire à haute pression pour des applications spectroscopiques.

En balayant le laser UV dans cette région, j'ai obtenu les spectres présentés dans la [figure 2-3.10](#), dont les conditions expérimentales sont détaillées dans le [tableau 2-3.5](#).

Condition	1	2	3
P_0 / bar	12	8	86
fluide porteur	He/Ne (7 :3)	CO ₂	CO _{2sc}

TABLEAU 2-3.5 – Récapitulatif des différentes conditions expérimentales pour réaliser la spectroscopie du toluène.

Un ajustement de contour des différents spectres permet d'accéder aux températures rotationnelles pour les différentes conditions expérimentales. De sorte que le toluène peut être utilisé pour fournir des informations sur les capacités de refroidissement des détentes faites suivant les conditions données dans le [tableau 2-3.5](#).

Pour déterminer la température rotationnelle de chaque spectre, on peut utiliser le logiciel Pgopher (WESTERN, 2017), qui permet de simuler les différents contours rotationnels et d'en déduire une température liée à ce contour, comme expliqué dans la [sous-section 2-2.3.2](#).

Sachant que le toluène est une toupie asymétrique, alors les deux bandes observées sur chacun des spectres sont à gauche de la branche P ($\Delta J = -1$) et à droite de la branche R ($\Delta J = 1$). Elles sont dues à de faibles valeurs de J et sont décrites par les constantes rotationnelles A, B et C dans l'état fondamental et excité données dans le [tableau 2-3.6](#) (LEUGERS et SELISKAR, 1982b; LEUGERS et SELISKAR, 1982a; BORST et PRATT, 2000). De plus, dans ces simulations, on néglige la rotation empêchée du méthyle.

Grâce à cette simulation, on peut obtenir une estimation de la température rota-

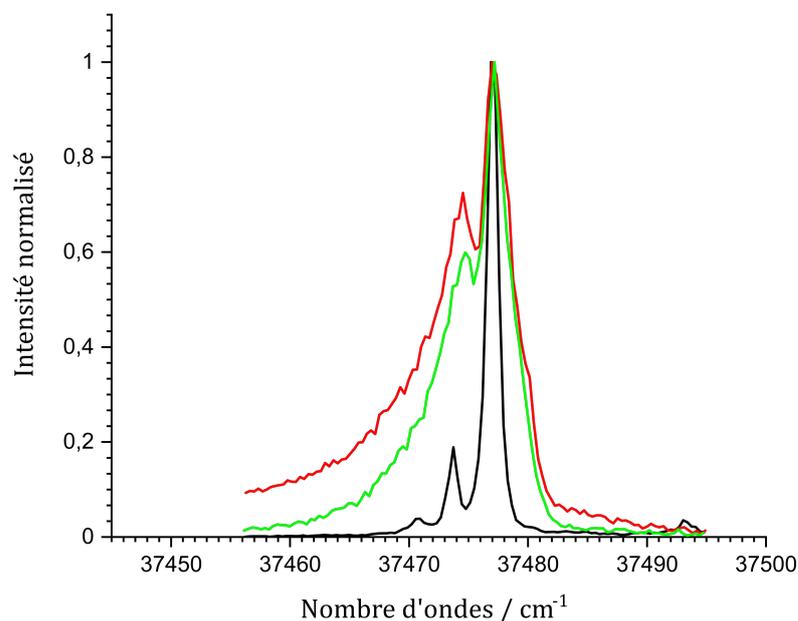


FIGURE 2-3.10 – Spectroscopie de l’origine de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène. En noir, rouge et vert respectivement les spectres réalisés dans les conditions 1, 2 et 3 données dans le tableau 2-3.5 avec un diamètre de la tuyère de 500 μm et la source à 25 $^{\circ}\text{C}$.

	A / cm^{-1}	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}
S_0	0,19112	0,083981	0,058337
S_1	0,18155	0,0821245	0,05673

TABLEAU 2-3.6 – Constantes rotationnelles du toluène dans l’état fondamental (S_0) et dans l’état excité (S_1) d’après (BORST et PRATT, 2000).

tionnelle, donnée dans le tableau 2-3.7, pour chacune des conditions. La figure 2-3.11 montre un exemple d’ajustement du contour que l’on peut obtenir pour les conditions 2 et 3. La résolution spectrale du laser UV a été prise en compte en utilisant dans les ajustements une gaussienne de 0,8 cm^{-1} .

Condition	1	2	3
T / K	4 \pm 2	24 \pm 2	18 \pm 2

TABLEAU 2-3.7 – Températures rotationnelles obtenues à partir des ajustements de contour rotationnel des spectres de la figure 2-3.10.

La température est obtenue manuellement par un encadrement du contour rotationnel. Cette méthode entraîne une incertitude quantitative sur la température rotationnelle déterminée, notamment en raison des imperfections de l’ajustement, qui peuvent être attribuées aux conditions expérimentales, telles que les inhomogénéités de la zone sondée, ainsi qu’aux approximations dans le modèle utilisé.

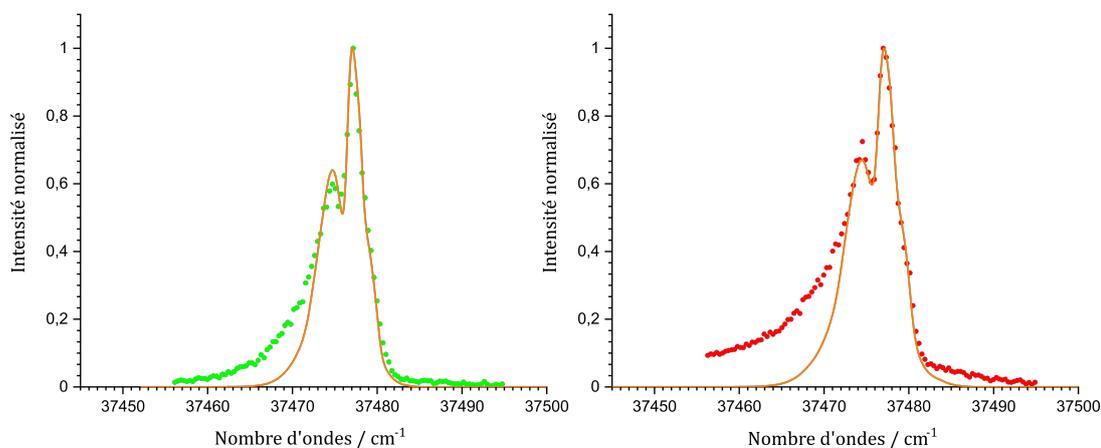


FIGURE 2-3.11 – Ajustement des spectres montrés à la figure 2-3.10. À gauche ajustement pour la condition 3 et à droite pour la condition 2.

Cependant, on peut aussi observer que le pied de la transition côté rouge n'est pas du tout reproduit, notamment pour le spectre obtenu dans les conditions 2. Cela provient de la présence de bandes chaudes, indiquant la population du premier état vibrationnel de l'état fondamental. On ne tient pas compte de ces bandes dans les simulations présentées dans la figure 2-3.11 car elles n'affectent pas le reste du contour du spectre.

D'après les températures rotationnelles obtenues dans le tableau 2-3.7, on peut observer que le CO₂ gaz refroidit moins bien le toluène que le mélange He/Ne.

Cela s'explique par le fait que la capacité de refroidissement d'un fluide lors d'une détente supersonique est principalement déterminée par l'indice adiabatique γ , comme abordé dans la sous-section 2-2.2.1. Cet indice est lié aux degrés de liberté accessibles de l'entité chimique considérée. Plus une entité possède de degrés de liberté, plus γ est proche de 1, comme illustré dans le tableau 2-3.8. La comparaison des indices γ est cohérente avec les résultats obtenus.

gaz	He	Ne	CO ₂ gaz
γ	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{3}$	1,294

TABLEAU 2-3.8 – Valeur de l'indice adiabatique γ pour différents gaz à 1 bar et 25 °C

D'autre part, on observe aussi que le CO_{2sc} possède une meilleure capacité de refroidissement que le CO₂ gaz, comme cela a déjà été observé par LENZER et al. (2010) et CHRISTEN et al. (2006). CHRISTEN et al. (2006) proposent une explication quant à la bonne capacité de refroidissement du CO_{2sc} en s'appuyant sur les valeurs de γ pour le CO₂ dont les valeurs divergent à proximité du point critique comme montré sur la figure 2-3.12. Ils expliquent que lors de la détente dans le vide, la densité du fluide diminue rapidement, tandis que le système se refroidit simultanément. Si la température locale du gaz s'approche de la température critique lors des premières collisions, alors la capacité thermique anormalement grande (divergence de γ) entre en jeu et permet un meilleur

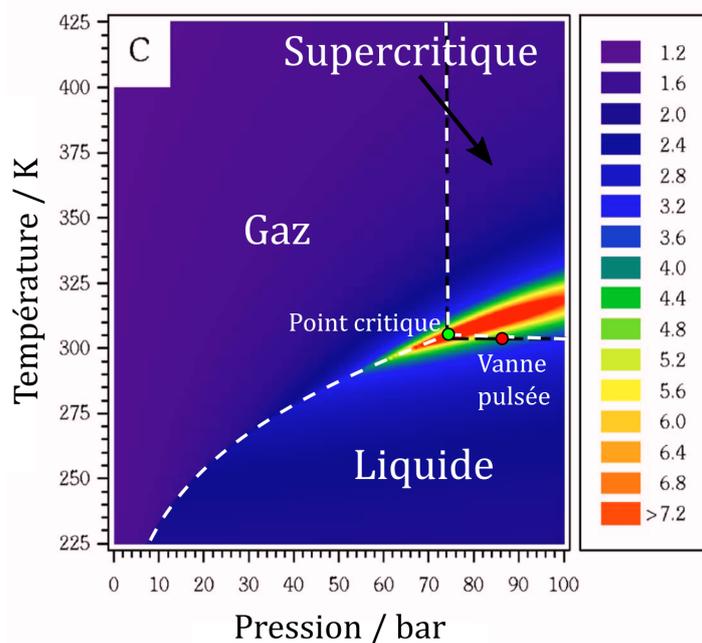


FIGURE 2-3.12 – Évolution de l'indice adiabatique γ en fonction de la température et de la pression d'après CHRISTEN et al. (2006)

refroidissement du jet formé qu'à plus basse pression.

Tout ce que nous venons de voir nous permet d'avoir une estimation quant à la capacité de refroidissement de la source de vaporisation **V1** utilisant du CO_2 sous haute pression. La température rotationnelle obtenue pour la détente d'un mélange ternaire maintenu dans des conditions de densité du CO_2 liquide nous donne, a priori, la possibilité de pouvoir réaliser de la spectroscopie **IR2P** résolue en conformation.

En résumé

- La source **V1** combinée à une séquence de multi-injection, possède un signal d'ions assez stable pour réaliser de la spectroscopie par **IR2P**.
- Le profil de jet obtenu est caractéristique d'une détente supersonique et les monomères froids de toluène se situent dans le premier pic du profil de jet donc au tout début de la détente.
- La température rotationnelle des monomères froids issus d'une détente d'un mélange ternaire, initialement dans les conditions $\text{CO}_{2\text{sc-L}}$ et composé majoritairement de CO_2 , est d'environ 20 K. Cette température est compatible avec la spectroscopie que nous souhaitons faire.

2-3.3 Analyse de l'aérosol formé par la détente du mélange ternaire

Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement aux deux autres parties du profil de jet : la chute de signal et l'augmentation finale sur le profil de jet. La question principale est de comprendre la raison de la chute de signal du toluène monomère causant l'apparition de deux pics sur le profil de jet présenté [figure 2-3.8](#).

2-3.3.1 Spectrométrie de masse des espèces observées au sein du jet

Pour connaître les espèces présentes au sein du jet, nous pouvons regarder les spectres de masse à différents temps du profil de jet comme illustré sur la [figure 2-3.13](#).

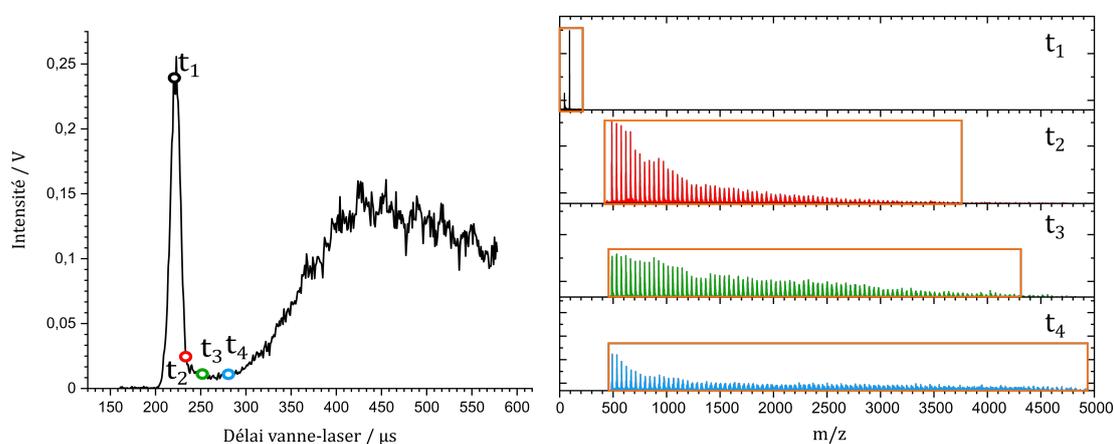


FIGURE 2-3.13 – Évolution du spectre de masse en fonction différents temps (t_1 , t_2 , t_3 , t_4) dans la détente. À gauche le profil de jet déjà montré à la [figure 2-3.8](#) et à droite les spectres de masse à différents temps du profil de jet. En orange : fenêtre d'observation de chaque spectre de masse.

Tous les ions observés sont formés selon un processus de IR2P. La détection des ions étant pulsée, comme expliqué dans le [chapitre 2-2](#), la distribution des ions observés sur le spectre de masse est tronquée par la fenêtre d'observation (en orange sur la [figure 2-3.13](#)) définie par la durée du pulse du tube de Gauss.

Sur le premier spectre de masse obtenu pour un DVL à t_1 , le pic de masse à m/z 92 correspond au cation du toluène formé par IR2P.

Pour les trois autres spectres de masse, on observe une série de pics de masse également espacés. Chaque pic est espacé du précédent de m/z 44, correspondant à la masse du CO₂, indiquant que chaque pic $n + 1$ représente l'ajout d'une molécule de CO₂ autour de la molécule de toluène par rapport au pic n . On peut ainsi observer la formation d'agrégats de type toluène + n CO₂, avec une distribution en taille qui se déplace vers les masses élevées au fur et à mesure que le DVL augmente. Cependant, à partir de t_4 , la tendance s'inverse avec une augmentation de la formation de monomères de toluène d'après le profil de jet.

Les agrégats les plus lourds détectés sont constitués d'environ 100 molécules de CO_2 autour d'une molécule de toluène, ce qui représente la limite de sensibilité du spectromètre de masse pour les cations dans cette expérience. Les plus grosses espèces formées sont donc de taille nanométrique, car selon BONNAMY et al. (2005a), un agrégat composé de 100 molécules de CO_2 présente déjà un rayon d'environ 1 nm. On peut supposer qu'ici, les agrégats de toluène + 100 CO_2 ont des tailles similaires. De plus, BONNAMY et al. (2005b) ont observé, pour une détente pulsée de $\text{CO}_{2\text{sc}}$ pur à $P_0 = 100$ bar et $T_0 = 25$ °C dans une chambre à vide à $P_c = 0,03$ mbar, la formation de particules de CO_2 avec un rayon moyen d'environ 30 nm. Cela signifie que des agrégats de plus grande taille, non détectés ici, se forment également, sans compter que les ions formés sont issus d'agrégats ionisés chauds, qui se refroidissent par évaporation partielle.

Un filtrage en masse a été appliqué pour obtenir les profils de jet sur quatre gammes de masse différentes. Les profils obtenus sont présentés dans les cartouches **b**, **c**, **d**, et **e** de la figure 2-3.14, où le nombre moyen de molécules de CO_2 dans les agrégats est respectivement de $\langle 20 \rangle$, $\langle 40 \rangle$, $\langle 60 \rangle$, et $\langle 80 \rangle$.

On observe que chacun de ces profils présente les trois zones dont nous avons discuté précédemment. Il est également notable qu'à mesure que le nombre moyen de molécules de CO_2 au sein des agrégats augmente, la zone intermédiaire entre les bandes jaune et bleue se réduit.

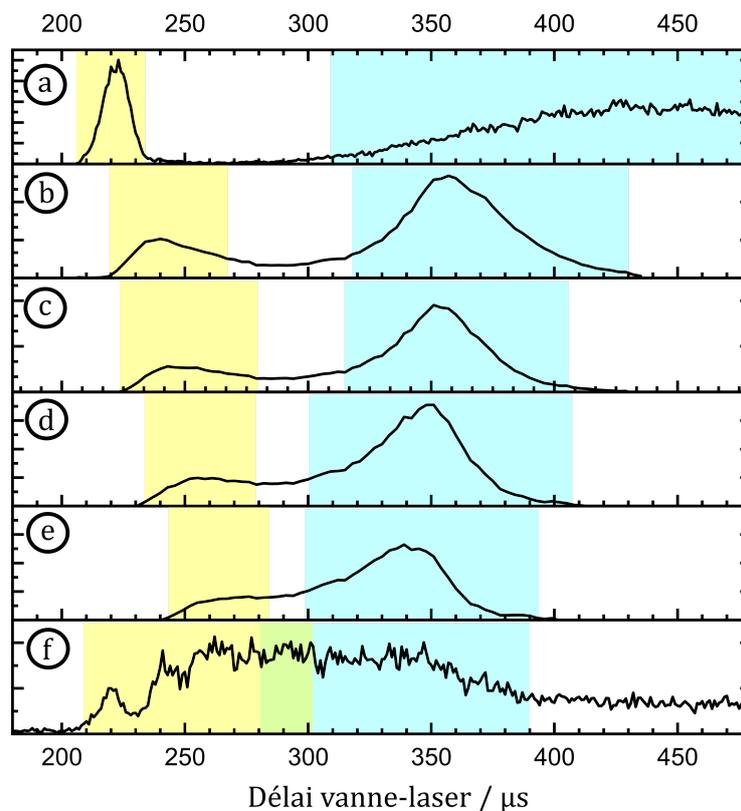


FIGURE 2-3.14 – Profil de jet suivant une sélection en masse des agrégats. Gamme de masse sélectionnée pour **a** : toluène monomère, **b** : toluène(CO_2) $\langle 20 \rangle$, **c** : toluène(CO_2) $\langle 40 \rangle$, **d** : toluène(CO_2) $\langle 60 \rangle$, **e** : toluène(CO_2) $\langle 80 \rangle$ et **f** : électrons

Comme expliqué dans le chapitre 2-2, le TOF-MS anion permet de collecter les électrons produits lors de l'ionisation des différentes espèces présentes dans la partie du jet sondé. Ces électrons, générés par toutes les espèces ionisées, qu'elles soient détectables ou non par le TOF-MS cation, fournissent une mesure indirecte de la densité des espèces ionisables, telles que le toluène, qu'elles soient sous forme de monomère ou d'agrégats.

Le profil des électrons, présenté dans le cartouche f de la figure 2-3.14, montre que les deux zones jaune et bleue des cations semblent se rejoindre pour former le signal des électrons. Il est également notable que la somme des signaux des cations n'est pas égale au signal des électrons et que le minimum local des cations correspond au maximum du signal des électrons. Cela suggère qu'une partie significative des cations n'a pas été détectée.

Il est donc possible de conclure que les électrons détectés proviennent majoritairement d'agrégats non détectés par le TOF-MS cation. Même si la collecte des électrons par un TOF-MS n'est pas toujours optimale, cette sonde nous permet de discuter des espèces que l'on ne peut pas détecter avec le TOF-MS des cations.

Pour identifier les différents types d'agrégats présents dans le jet et comprendre la nature des agrégats non détectés par le TOF-MS des cations, une étude spectroscopique plus approfondie est nécessaire.

2-3.3.2 Caractérisation spectroscopique des agrégats formés dans l'aérosol

Afin de mieux comprendre la composition des agrégats formés par l'impulsion, une étude spectroscopique résolue en masse du toluène, des agrégats détectés ainsi que des photoélectrons collectés, a pu être réalisée.

2-3.3.2.1 Spectroscopie des agrégats

La figure 2-3.15 montre la spectroscopie des agrégats de toluène + $n\text{CO}_2$ avec la même sélection en masse que celle réalisée pour obtenir les profils de jet dans les cartouches b à e dans la figure 2-3.14. Ils ont été obtenus en fixant le DVL au maximum de chaque pic de la zone jaune des profils de jet.

On peut alors observer que pour ces tailles d'agrégats, la spectroscopie varie peu. Le maximum de la transition dans cette gamme spectrale est $\sim 37463 \text{ cm}^{-1}$. Son maximum est plus rouge que le toluène qui est à 37477 cm^{-1} et la bande est plus large que celle du toluène pris dans la même zone du profil de jet. Chaque transition peut être ajustée par une gaussienne, ce qui est typique d'un élargissement inhomogène de la transition dû à un effet de solvatation par les molécules de CO₂ qui entourent la molécule de toluène. Ainsi, le déplacement bathochrome peut s'interpréter par un effet de solvatation avec un état $\pi - \pi^*$ plus stabilisé que l'état fondamental. Comme cela est attendu pour une solvatation contrôlée par des interactions dispersives, sur une transition dont l'état excité est plus polarisable que l'état fondamental.

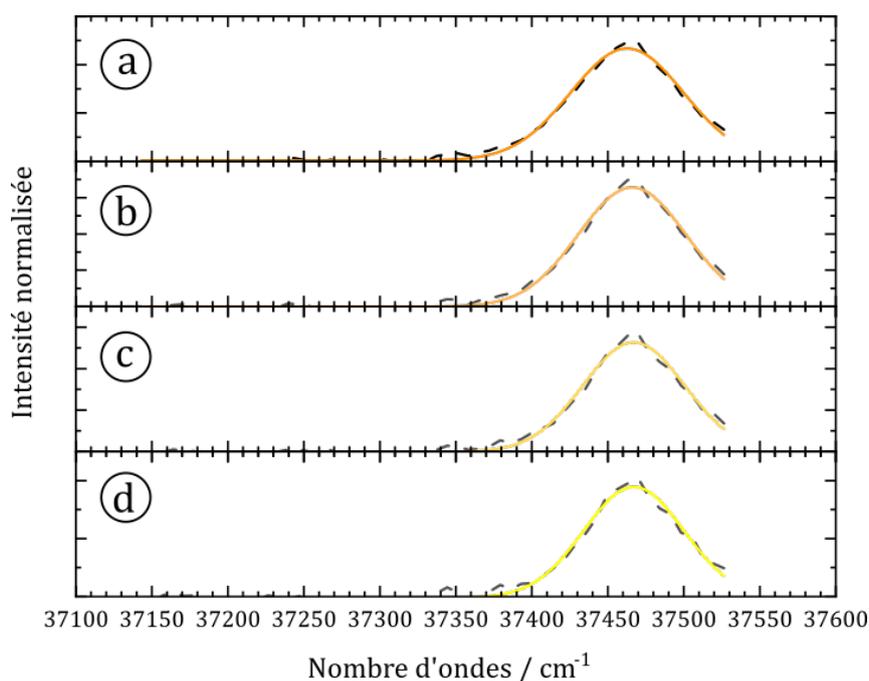


FIGURE 2-3.15 – Spectroscopie des agrégats à DVL constant. Gamme de masse sélectionnée pour **a** : toluène(CO₂)_{<20>}, **b** : toluène(CO₂)_{<40>}, **c** : toluène(CO₂)_{<60>} et **d** : toluène(CO₂)_{<80>}. Trait pointillé : ajustement gaussien et en plein : courbe expérimentale

2-3.3.2.2 Spectroscopie des différentes espèces par délai vanne-laser croissant

Le cartouche **c** de la figure 2-3.16 présente la spectroscopie des électrons réalisée en fixant le DVL au maximum du profil des électrons dans la zone verte du cartouche **f** de la figure 2-3.14. Ce spectre montre deux bandes caractéristiques : une avec un maximum à $\sim 37448 \text{ cm}^{-1}$ et une autre à $\sim 37290 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux bandes peuvent être ajustées par des fonctions gaussiennes, comme illustré sur la figure. Ces ajustements, comme discuté précédemment, sont typiques d'un élargissement inhomogène de la transition lié à la solvation.

La première bande se situe à $\sim 37448 \text{ cm}^{-1}$ donc dans la région correspondant à celle des agrégats toluène-CO₂, ce qui confirme que ce sont bien ces agrégats qui sont sondés dans cette partie du spectre. Cependant, un déplacement d'environ 10 cm^{-1} vers le rouge du maximum de la bande est observé ici, ce qui peut être interprété par le fait que l'on sonde une zone plus dense du jet, où des agrégats plus gros stabilisent davantage l'état $\pi - \pi^*$.

Quant à la seconde bande à $\sim 37280 \text{ cm}^{-1}$, l'ajustement par une gaussienne révèle un élargissement par rapport à la première bande ainsi qu'un fort décalage vers le rouge du maximum de la bande. Ces deux observations indiquent que les espèces autour des molécules de toluène interagissent plus intensément avec ces dernières. Cela indique la présence d'un autre environnement autour du toluène. En effet, étant donné que c'est un mélange ternaire qui est détendu, il est probable que nous sondions des agrégats où les molécules de toluène sont principalement entourées de molécules d'éthanol, sans

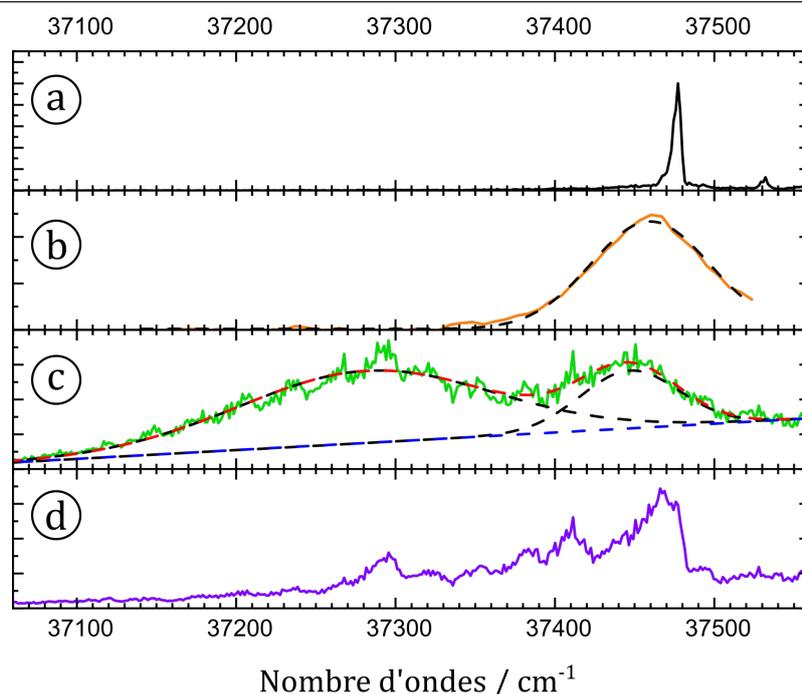


FIGURE 2-3.16 – Spectroscopie autour de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène pour différentes espèces. a : spectroscopie du toluène à $DVL = 220 \mu s$, b : spectroscopie de toluène(CO₂)_{<20>} à $DVL = 240 \mu s$, c : spectroscopie des électrons à $DVL = 290 \mu s$ et d : spectroscopie du toluène à $DVL = 290 \mu s$. Traits pointillés noirs : ajustement gaussien et bleus : ligne de base.

toutefois exclure la présence de CO₂ ou de plusieurs molécules de toluène dans un même agrégat de grande taille. Cette bande peut être comparée à une bande observée dans le spectre du toluène en solution dans l'éthanol obtenu par spectroscopie d'absorption, comme montré à la figure 2-3.17. Ce qui confirme que ces électrons proviennent bien d'agrégats avec des molécules de toluène et d'éthanol.

Le cartouche **d** de la figure 2-3.16 montre la spectroscopie des molécules de toluène réalisée en fixant le DVL au maximum du profil des électrons. Ce canal sonde les mêmes espèces que celles détectées par les électrons, c'est-à-dire de grands agrégats, mais en regardant uniquement le canal conduisant à la libération d'un ion toluène-fragment. Ce canal détecte plus efficacement les molécules de toluène présentes à la surface des agrégats, tandis que les électrons détectent plus facilement celles situées au cœur des agrégats. Ainsi, sur le spectre du cartouche **d**, la transition la plus intense peut être attribuée aux molécules de toluène en surface des agrégats toluène-CO₂. La bande à 37295 cm^{-1} peut s'expliquer par du toluène solvaté par l'éthanol. Les transitions entre 37340 et 37420 cm^{-1} peuvent, quant à elles, être attribuées à du toluène partiellement entouré d'éthanol ou d'un mélange CO₂/éthanol.

Il est intéressant de noter que les agrégats contenant de l'éthanol ne sont pas détectés par le TOF-MS des cations, mais seulement par les électrons qui sont produits lors de leur ionisation, et ce, uniquement dans la partie dense du jet. Cela peut s'expliquer par le fait que le TOF-MS des cations ne détecte que les agrégats inférieurs à environ 100 molécules de CO₂. Or, les proportions du mélange données dans la tableau 2-3.4 indiquent

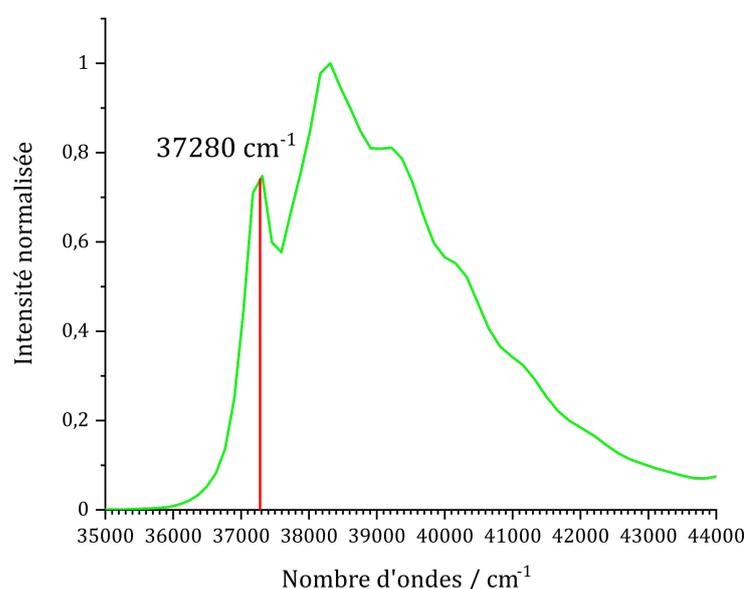


FIGURE 2-3.17 – Spectroscopie d'absorption UV-Visible du toluène dans l'éthanol.

que, statistiquement, il est peu probable de trouver à la fois un toluène et suffisamment d'éthanol pour le solvater complètement dans les petits agrégats. Cette solvation complète ne peut se produire que dans des agrégats de plus grande taille, qui ne sont pas détectables par le TOF-MS des cations.

Nous venons ainsi de montrer que le maximum de profil des électrons qui est minimum dans le cas des molécules de toluène de la figure 2-3.14 peut parfaitement s'expliquer par la formation de gros agrégats avec le CO₂ mais aussi l'éthanol. Cela est confirmé par la spectroscopie des électrons utilisés comme « sonde universelle » de l'ensemble des espèces ionisées dans le jet. On sonde ici la zone la plus dense de l'impulsion donc la partie où l'aérosol est composé des plus gros agrégats.

De plus, l'évolution de la taille des agrégats et leur présence entre les zones jaune et bleue est en parfait accord avec le modèle de jet continu, applicable au centre de l'impulsion. Le jet pulsé nous permet de sonder les étapes transitoires dont nous avons discuté dans le chapitre 2-2. En effet, le toluène, étant très volatil sous faible pression, se vaporise en même temps qu'une partie du CO₂ et est refroidi par la détente supersonique, ce qui explique la présence du pic composé de monomère froid dans la zone jaune c.-à-d. le front de l'impulsion. Puis, les petits agrégats arrivent bien en premier tandis que les plus gros suivent. Enfin, l'évaporation de ces agrégats provoque l'apparition du pic de toluène monomère dans la zone bleue. On voit ici l'établissement progressif de l'aérosol résultant de la vaporisation partielle du CO_{2sc-L} attendue dans le cadre d'un jet continu (cf. chapitre 2-2)

Nous avons également démontré la possibilité de sonder un analyte entouré par divers solvants, principalement du CO₂, mais aussi d'autres solvants par spectroscopie de photoélectrons. En effet, le solvant initial de la solution se retrouve également dans

les agrégats sondables grâce à la détection des photoélectrons produits par IR2P. À ce stade, nous montrons que la source V1 peut aborder des problématiques similaires à celles des micro-jets liquides qui permettent de réaliser la spectroscopie de photoélectrons d'analytes en solution, mais par une approche aérosol. Alors que les micro-jets liquides sont optimisés pour l'eau, ce couplage avec la SFC permet d'étendre ce genre d'études à d'autres solvants de manière complémentaire (FAUBEL, 2021).

En revanche, la présence de ces nombreux agrégats a des conséquences non négligeables sur la réalisation des objectifs de la thèse dont nous allons discuter par la suite.

2-3.3.3 Conséquences pour cette source

2-3.3.3.1 Quantité de molécules froides dans le jet

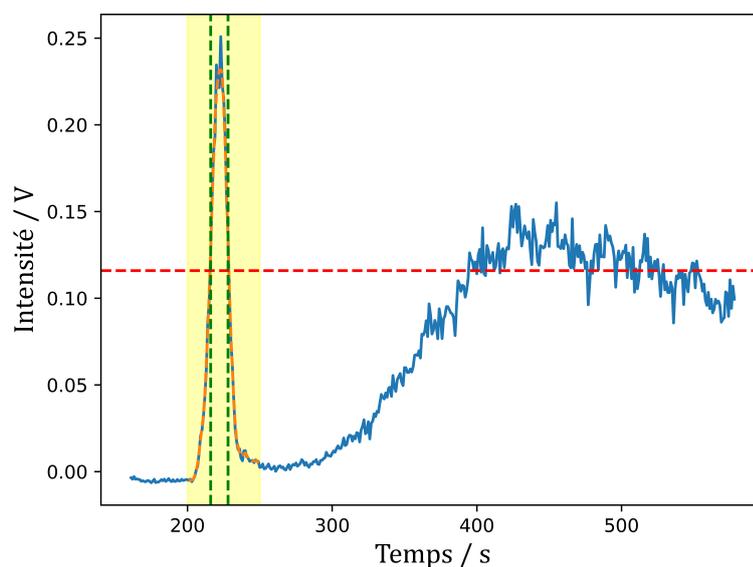


FIGURE 2-3.18 – Détermination largeur à mi-hauteur du premier pic du profil de jet. ligne pointillée rouge : droite $y =$ mi-hauteur, ligne pointillée vert : $x =$ borne inférieure/supérieure largeur à mi-hauteur, bleu : courbe expérimentale et orange : lissage de la courbe bleu dans la zone jaune.

Un impact direct de la formation de nombreux agrégats est la diminution de la quantité de monomères froids. En effet, le cartouche f de la figure 2-3.14 montre que la fraction de monomère froid apparente (premier maximum à 220 μ s) contribue de manière négligeable au signal intégré sur toute l'impulsion. Comme nous l'avons déjà démontré, les espèces froides se situent majoritairement dans la zone jaune de la figure 2-3.8 du profil de jet du toluène. Une façon de quantifier la fraction de monomères de toluène froids par rapport à celle dans les agrégats est de mesurer la largeur à mi-hauteur du premier pic sur le profil de jet. Cette mesure permet également de quantifier la quantité de molécules froides disponibles pour réaliser une spectroscopie résolue,

comme nous le souhaitons.

Pour le profil de la [figure 2-3.18](#) qui est le même que celui de la [figure 2-3.8](#), on obtient une largeur à mi-hauteur de $12 \pm 2 \mu\text{s}$. Cette valeur sera par la suite considérée comme typique d'une molécule pour laquelle la fraction de monomère est marginale par rapport à la fraction présente sous forme d'agrégats. En comparaison, pour les électrons, cette largeur à mi-hauteur est de $155 \pm 5 \mu\text{s}$, ce qui est caractéristique de la largeur d'impulsion pour les durées d'ouvertures de vanne typiquement utilisées. Du point de vue de la sensibilité de détection, il est déjà évident qu'il est intéressant de récupérer les analytes présents dans les agrégats, où il y a un gisement de signal très important, en réduisant le plus possible la fraction particulaire de l'aérosol.

2-3.3.3.2 Et pour les molécules non-volatiles ?

Le but principal de la création de cette nouvelle source est de vaporiser des molécules non volatiles à pression et température ambiante. Nous avons ainsi voulu tester d'autres molécules que le toluène. Notre choix s'est penché vers l'acide phénylacétique dont la différence avec le toluène est la présence d'un groupement acide carboxylique à la suite du méthyle, et dont la pression de vapeur saturante à 20°C est très largement inférieure à celle du toluène (0,5 Pa contre 3 kPa).

Avec cette molécule, les résultats n'ont pas été à la hauteur de ceux obtenus sur le toluène. Comme le montre le spectre de la [figure 2-3.19](#), l'acide phénylacétique a bien été transféré jusqu'à la phase gaz, mais en quantité faible comparé au toluène et surtout mal refroidi en comparaison avec la spectroscopie par [IR2P](#) de l'acide phénylacétique obtenue par [DONON et al. \(2019\)](#) en jet supersonique qui comporte des transitions de largeur comparable à celle du toluène.

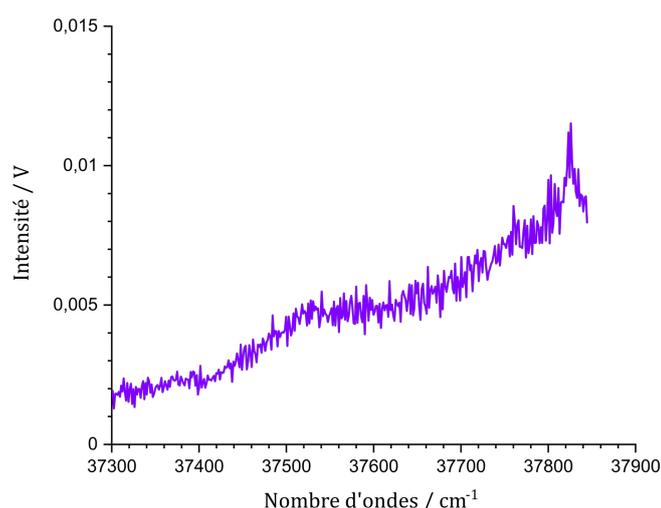


FIGURE 2-3.19 – Spectroscopie par [IR2P](#) de l'acide phénylacétique à $DVL = 230 \mu\text{s}$

Cet échec montre clairement que la formation de l'aérosol pose un sérieux problème pour obtenir les analytes non-volatils, tels que l'acide phénylacétique, sous forme

de monomères refroidis. En effet, la répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire est intrinsèquement défavorable à l'observation de monomères d'espèces non-volatiles. Ces espèces restent donc principalement dans la phase particulaire sous forme d'agrégats avec le CO₂, le solvant, ou même entre elles.

En résumé

- On observe la formation de gros agrégats de type toluène + $n\text{CO}_2$.
- L'utilisation du signal des électrons comme « sonde universelle » des espèces ionisées a permis de déduire par comparaison avec le signal des cations de $m/z < 4500$, qu'un aérosol comportant des agrégats significativement plus gros était formé.
- L'analyse spectroscopique a permis de mettre en évidence les différentes solvations possibles du toluène dans ces agrégats (CO₂/toluène, en volume ou en surface)
- Ces observations confirment la formation d'un aérosol pour cette détente. Ce qui défavorise l'observation de monomères froids d'espèces non-volatiles comme l'acide phénylacétique nécessitant l'évolution de la source vers une nouvelle version.

Bibliographie du chapitre 2-3

- BONNAMY, A., GEORGES, R., HUGO, E. et SIGNORELL, R. (2005a). « IR signature of (CO₂)_N clusters : size, shape and structural effects ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 7.5, p. 963-969. doi : [10.1039/B414670K](https://doi.org/10.1039/B414670K) (cf. p. 91).
- BONNAMY, A., HERMSDORF, D., UEBERSCHAER, R. et SIGNORELL, R. (2005b). « Characterization of the rapid expansion of supercritical solutions by Fourier transform infrared spectroscopy in situ ». *Review of Scientific Instruments* 76.5, p. 053904. doi : [10.1063/1.1899308](https://doi.org/10.1063/1.1899308) (cf. p. 91).
- BORST, D. R. et PRATT, D. W. (2000). « Toluene : Structure, dynamics, and barrier to methyl group rotation in its electronically excited state. A route to IVR ». *The Journal of Chemical Physics* 113.9, p. 3658-3669. doi : [10.1063/1.1287392](https://doi.org/10.1063/1.1287392) (cf. p. 86, 87).
- BREEN, P. J., WARREN, J. A., BERNSTEIN, E. R. et SEEMAN, J. I. (1987). « A study of nonrigid aromatic molecules by supersonic molecular jet spectroscopy. I. Toluene and the xylenes ». *The Journal of Chemical Physics* 87.4, p. 1917-1926. doi : [10.1063/1.453164](https://doi.org/10.1063/1.453164) (cf. p. 79).
- CHRISTEN, W., RADEMANN, K. et EVEN, U. (2006). « Efficient cooling in supersonic jet expansions of supercritical fluids : CO and CO₂ ». *The Journal of Chemical Physics* 125.17, p. 174307. doi : [10.1063/1.2364505](https://doi.org/10.1063/1.2364505) (cf. p. 88, 89).
- DONON, J., HABKA, S., VAQUERO-VARA, V., BRENNER, V., MONS, M. et GLOAGUEN, E. (2019). « Electronic Stark Effect in Isolated Ion Pairs ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.23, p. 7458-7462. doi : [10.1021/acs.jpcllett.9b02675](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02675) (cf. p. 97).
- FAUBEL, M. (2021). « Liquid Micro Jet Studies of the Vacuum Surface of Water and of Chemical Solutions by Molecular Beams and by Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy ». *Molecular Beams in Physics and Chemistry : From Otto Stern's Pioneering Exploits to Present-Day Feats*. Sous la dir. de B. FRIEDRICH et H. SCHMIDT-BÖCKING. Cham : Springer International Publishing, p. 597-630. doi : [10.1007/978-3-030-63963-1_26](https://doi.org/10.1007/978-3-030-63963-1_26) (cf. p. 96).
- LENZER, T., BÜRSING, R., DITTMER, A., PANJA, S. S., WILD, D. A. et OUM, K. (2010). « Rotational and Vibrational Cooling in Pulsed High-Pressure Molecular Beam Expansions from 3 bar into the Supercritical Regime ». *The Journal of Physical Chemistry A* 114.22, p. 6377-6383. doi : [10.1021/jp9092207](https://doi.org/10.1021/jp9092207) (cf. p. 88).
- LEUGERS, M. A. et SELISKAR, C. J. (1982a). « The rotation-torsion contour of the 2668 Å origin band of toluene. Calculation of the molecular beam fluorescence excitation spectrum ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 91.1, p. 209-217. doi : [10.1016/0022-2852\(82\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90040-6) (cf. p. 86).
- LEUGERS, M. A. et SELISKAR, C. J. (1982b). « The rotation-torsion contour of the 2668 Å origin band of toluene. High-resolution 295 K absorption spectrum ». *Journal of Molecular Spectroscopy* 91.1, p. 150-164. doi : [10.1016/0022-2852\(82\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90038-8) (cf. p. 86).
- LINSTROM, P. (1997). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database* 69. doi : [10.18434/T4D303](https://doi.org/10.18434/T4D303) (cf. p. 79).
- PANG, H. M., SIN, C. H. et LUBMAN, D. M. (1989). « Improvements in sample introduction for mass spectrometry using pulsed high-pressure fluid injection with resonant two-photon ionization detection ». *Microchemical Journal* 40.1, p. 65-76. doi : [10.1016/0026-265X\(89\)90111-2](https://doi.org/10.1016/0026-265X(89)90111-2) (cf. p. 85).
- SPAN, R. et WAGNER, W. (1996). « A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25, p. 1509-1596. doi : [10.1063/1.555991](https://doi.org/10.1063/1.555991) (cf. p. 79).
- TANIGUCHI, M. et LINDSEY, J. S. (2024). « Light-scattering in absorption spectra : a literature survey of examples and corrections ». *Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications XV*. Sous la dir. de R. RAGHAVACHARI et M. Y. BEREZIN. San Francisco, United States : SPIE, p. 34. doi : [10.1117/12.3000407](https://doi.org/10.1117/12.3000407) (cf. p. 74).
- WESTERN, C. M. (2017). « PGOPHER : A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra ». *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 186, p. 221-242. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010> (cf. p. 86).

2-3. PREMIÈRE VERSION (V1) DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES
NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

WU, W., KE, J. et POLIAKOFF, M. (2006). « Phase Boundaries of CO₂ + Toluene, CO₂ + Acetone, and CO₂ + Ethanol at High Temperatures and High Pressures ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 51.4, p. 1398-1403. DOI : [10.1021/je060099a](https://doi.org/10.1021/je060099a) (cf. p. 75).

Seconde version de la source pulsée pour la vaporisation de molécules neutres assistée par CO₂ supercritique

Sommaire

2-4.1 Description de la seconde source (V2)

2-4.1.1 Ensemencement du CO₂ supercritique et nouvelles solutions

2-4.1.2 Idée générale de la source V2

2-4.1.3 Description de la nouvelle adaptation mécanique

2-4.2 Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0

2-4.2.1 Un défi mécanique

2-4.2.2 Étude de l'impulsion formée en sortie du nébuliseur sans canal

2-4.2.3 Quid des espèces non-volatiles ?

2-4.3 Ajout d'un canal

2-4.3.1 Choix pour la conception du canal

2-4.3.2 Étude de l'impulsion en sortie du canal à température ambiante

2-4.3.3 Effet de chauffage du canal

2-4.4 Et si on améliorait le refroidissement ?

2-4.4.1 Idée principale

2-4.4.2 Formation d'un jet pulsé avec la gaine du nébuliseur sans canal

2-4.4.3 Utilisation du gaz de gaine dans le canal

2-4.5 En route vers V3

2-4.5.1 Un nébuliseur différent

Bibliographie du chapitre 2-4

Ce chapitre vise à introduire la seconde version de la source de vaporisation utilisant le CO₂ supercritique (CO_{2sc}). Le nouveau design de cette source, élaboré en s'appuyant sur les résultats obtenus avec la V1 est présenté. L'objectif principal de cette nouvelle conception est de résoudre le problème de la formation d'agrégats, que nous avons étudié en détail dans le chapitre précédent, en cherchant à les détruire efficacement. Nous discuterons également de l'étude de l'impulsion de gaz formée par cette nouvelle source et en tirerons des conclusions quant à son potentiel pour réaliser la spectroscopie froide d'analytes ensemencés dans le CO_{2sc}.

2-4.1 Description de la seconde source (V2)

2-4.1.1 Ensemencement du CO₂ supercritique et nouvelles solutions

La méthode d'ensemencement reste identique à celle utilisée pour la source V1, telle que décrite dans le chapitre 2-3. Toutefois, pour la source V2, j'ai utilisé une nouvelle solution de toluène dans l'éthanol, moins concentrée. Cette solution, notée s2, a une concentration de $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, correspondant à une goutte de toluène dissoute dans 5 mL d'éthanol.

Ce chapitre introduit également une nouvelle molécule étudiée : la caféine. Selon EBELING et FRANCK (1984) et GADKARI et BALARAMAN (2015), la caféine est bien soluble dans le CO_{2sc}. De plus, sa spectroscopie par ionisation résonante à deux photons (IR2P) est bien documentée (KIM et al., 2008; CALLAHAN et al., 2008), ce qui justifie son choix comme molécule d'étude.

Pour cette étude, une solution de caféine dans l'acétonitrile à une concentration de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, notée s3, a été utilisée. Les masses molaires des composés utilisés sont répertoriées dans le tableau 2-4.1. La figure 2-4.1 présente la spectroscopie d'absorption UV-Visible de la caféine dans le mélange ternaire. Comme expliqué au chapitre précédent, ce spectre montre qu'il n'y a pas de phénomènes de démixtion du mélange ternaire, qui auraient pu engendrer des phénomènes de diffusion dans le domaine UV-visible, comme ceux décrits par TANIGUCHI et LINDSEY (2024).

Il convient également de noter que l'acétonitrile a été choisi comme solvant afin d'éviter la formation de liaisons hydrogène dans l'interaction solvant-soluté. Cela permet de réduire les interactions entre la caféine et l'acétonitrile donc permet de détruire plus facilement les agrégats.

Composé	Masse molaire / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Caféine	194,2
Acétonitrile	41,1

TABLEAU 2-4.1 – Masse molaire des composés du mélange ternaire de la solution s3 à vaporiser.

Dans tout le chapitre, les conditions de la chromatographie à phase supercritique - *supercritical fluid chromatography* (SFC) et la fréquence d'injection sont les mêmes que dans le chapitre précédent et sont données dans le tableau 2-4.2.

Pression / bar	130
Débit volumique / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	0,3
Fréquence d'injection / min^{-1}	1,5
Volume d'injection / μL	1

TABLEAU 2-4.2 – Récapitulatif des paramètres de la SFC habituellement utilisés pour V2.

En utilisant les paramètres du tableau 2-4.2, le tableau 2-4.3 donne les proportions moyennes d'espèces détendues par molécule d'analyte, comme expliqué dans le chapitre 2-2. On passe ici dans des conditions plus diluées qu'avec la source précédente.

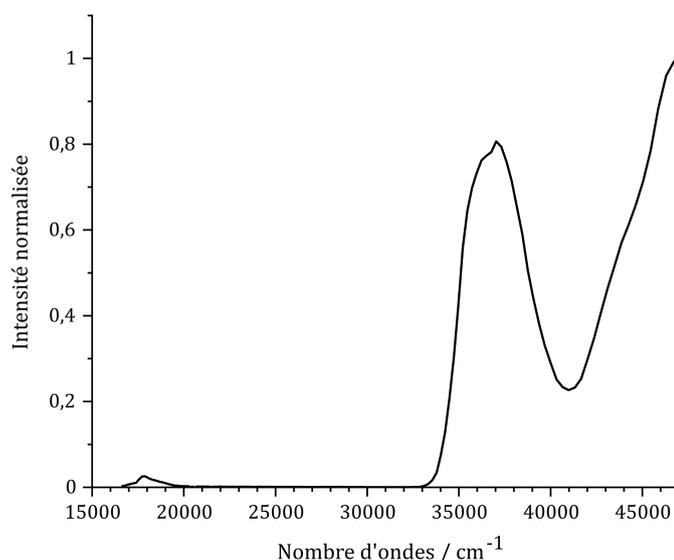


FIGURE 2-4.1 – Spectroscopie d’absorption UV-Visible de la caféine dans le CO_{2sc} . Réalisée à 130 bar et un débit volumique de $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Solution	Analyte	Solvant	CO_2
s2	1	$2 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^4$
s3	1	$4 \cdot 10^3$	10^6

TABLEAU 2-4.3 – Proportion relative moyenne d’espèces présentes dans la détente pour une molécule d’analyte.

2-4.1.2 Idée générale de la source V2

Comme indiqué à la fin du chapitre 2-3, l’objectif principal de la source V2 est de détruire les agrégats qui se forment lors de la détente du mélange ternaire, afin d’obtenir un plus grand nombre de monomères froids. Ces agrégats, d’après notre étude précédente, sont composés d’un ou plusieurs analytes entourés de CO_2 et/ou de solvant. Comme expliqué par BRUTSCHY et HOBZA (2000), ce sont des agrégats de type van der Waals. Pour ces agrégats, les interactions analyte-ligand et ligand-ligand sont de faible énergie, ce qui est le cas pour les agrégats de toluène + $n\text{CO}_2$. Par exemple, les interactions entre le toluène et le CO_2 sont d’environ $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ selon LI et al. (2021), tandis que celles entre CO_2 et CO_2 sont de l’ordre de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d’après ALEXANDER et al. (1986), ce qui est typique des interactions de van der Waals.

En chauffant ces espèces, on peut favoriser l’évaporation des molécules de CO_2 et/ou de solvants entourant l’analyte. Comme mentionné dans le chapitre 2-1, cette approche est couramment utilisée dans l’étape de vaporisation des analytes dans certaines sources d’ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure ionization* (IPA), employées pour le couplage entre une SFC ou une chromatographie liquide et un spectromètre de masse (GAZÁRKOVÁ et al., 2022; NAGAJYOTHI et al., 2017).

2-4. SECONDE VERSION DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

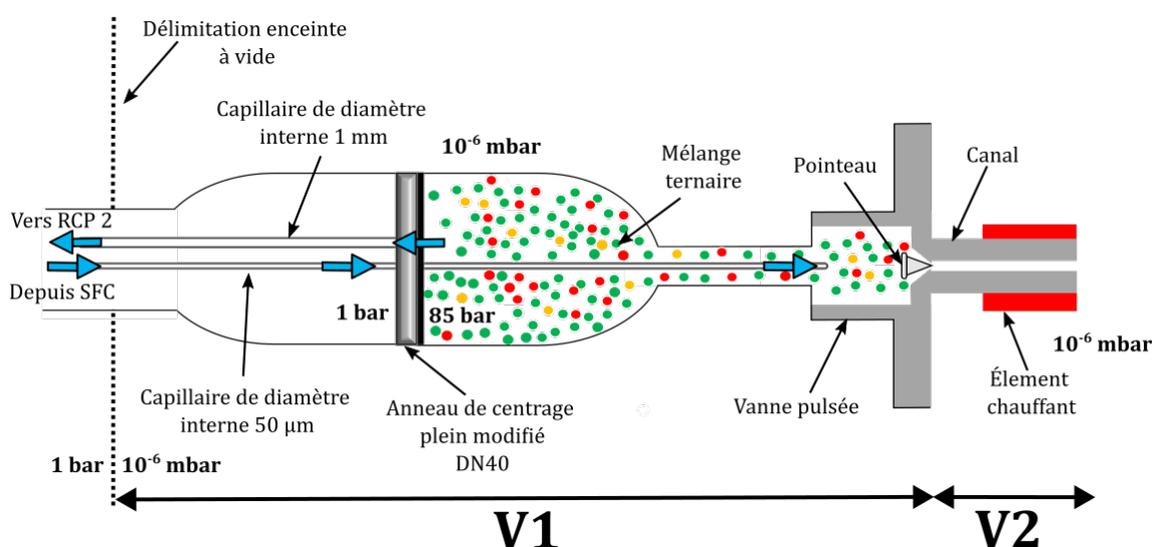


FIGURE 2-4.2 – Idée générale de la source V2 par rapport à la V1.

En effet, pour cette seconde version de la source de vaporisation, nous nous sommes inspirés des sources d'ionisation à pression atmosphérique, telles que la *photo-ionisation à pression atmosphérique - atmospheric pressure photoionization (APPI)* et l'*ionisation chimique à pression atmosphérique - atmospheric pressure chemical ionization (APCI)*, déjà abordées dans le *chapitre 1*. Ces sources suivent les trois étapes suivantes :

- Formation d'un aérosol à pression atmosphérique à l'aide d'un nébuliseur.
- Chauffage de l'aérosol à une température comprise entre 300 et 500 °C grâce à un canal, afin d'obtenir des monomères neutres.
- Ionisation des monomères.

Elles diffèrent principalement dans la dernière étape : pour l'*APCI*, l'ionisation est chimique, tandis que pour l'*APPI*, elle est photophysique. On peut remarquer que la source *APPI* présente une similitude importante avec celle que nous cherchons à construire. Cependant, dans le cas de l'*APPI*, la formation de l'aérosol se fait à pression atmosphérique, alors que pour notre système, elle se déroule sous vide.

Les étapes qui nécessitent une adaptation sous vide sont les deux premières. Nous avons ainsi décidé d'utiliser un nébuliseur commercial typique de l'*APPI* pour créer un aérosol composé du mélange ternaire et d'ajouter un canal chauffé juste après la détente comme montré sur le schéma de principe de la *figure 2-4.2*.

À l'instar de la source *APPI*, notre objectif est de détruire les agrégats par transfert thermique via les collisions moléculaires. Pour la source *APPI*, le canal a classiquement un diamètre d'environ 3 cm et est chauffé à un minimum de 300 °C pour être efficace.

Dans le cas de la source *V2*, la conception exige un canal beaucoup plus étroit (diamètre inférieur au millimètre) afin de permettre la formation d'un jet supersonique en sortie du canal. Par ailleurs, selon *KURSCHAT et al. (1992)* et *BAAB et al. (2018)*, un jet sous-détendu formé à partir d'un fluide ayant des propriétés proches d'une phase liquide présente une divergence accrue lorsque la pression dans la chambre est très faible. Dans nos

conditions expérimentales, la pression dans la chambre est typiquement de 10^{-6} mbar, la divergence est donc bien accentuée. Il est ainsi possible que le jet supersonique formé par le nébuliseur interagisse avec les parois chauffées du canal, favorisant ainsi une vaporisation flash des agrégats comme l'observe GAIE-LEVREL et al. (2011) lors de l'utilisation d'un doigt chaud sur un aérosol. Cette vaporisation instantanée des molécules de CO_2 ou de solvants lors de l'interaction avec la paroi chaude favorise la formation de monomères d'analyte.

Le but est donc d'utiliser la destruction des agrégats par transfert thermique, et possiblement aidé par la vaporisation flash, pour former des monomères qui sont ensuite refroidis par une nouvelle détente en sortie du canal.

Un des objectifs principaux pour cette source V2 est de fonctionner à une température plus basse que celle de la source APPI. Plus spécifiquement, notre but est qu'elle soit inférieure à celle du four utilisé par KIM et al. (2008) pour vaporiser la caféine à 160°C qui est une température proche de sa température de sublimation de 178°C à pression atmosphérique. Travailler à basse température est particulièrement adapté pour les molécules thermolabiles telles que les biomolécules, qui sont au cœur de notre étude.

Nous allons maintenant détailler la nouvelle adaptation mécanique que nous avons choisie pour confectionner la source V2. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés du design de la source APPI, comme évoqué précédemment.

2-4.1.3 Description de la nouvelle adaptation mécanique

Le schéma descriptif et la photo de la source V2 sont présentés sur la figure 2-4.4. Dans ce nouveau design, le réservoir, représentant un volume mort important en amont de la vanne pulsée, a été réduit au volume de la vanne pulsée elle-même. Cette modification permet une réduction significative du temps nécessaire pour la montée en pression à 85 bar. Ce temps étant principalement limité par le débit permis par le capillaire d'introduction : il est passé de 1 heure 30 minutes à 15 minutes.

Pour cela, une vanne pulsée a été modifiée en y soudant une union capillaire sur le côté, permettant ainsi l'arrivée du mélange ternaire depuis la SFC par un capillaire de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre interne. Le mélange ternaire est toujours détendu dans le réservoir en passant de 130 bar à 85 bar. L'arrière de la vanne est connecté au régulateur de contre-pression (RCP) 2 par un capillaire de 1 mm de diamètre interne, qui régule la pression dans la vanne pulsée, comme dans la V1.

En s'inspirant de la source APPI, une première détente du mélange ternaire est réalisée grâce à un nébuliseur commercial présenté sur la figure 2-4.3. Comme le montre les cartouches b et c, il est composé d'un capillaire de cœur de $130\ \mu\text{m}$ de diamètre interne et d'une gaine autour de ce capillaire. En sortie, la gaine forme une tuyère annulaire dont l'orifice a une surface équivalente à un diamètre de $230\ \mu\text{m}$. Ce nébuliseur est raccordé en amont du capillaire de cœur par un capillaire de couplage de $130\ \mu\text{m}$ de diamètre interne, permettant ainsi de conserver la même section. Le capillaire de cœur réalise la première détente du mélange ternaire.

Cette première détente, réalisée en sortie du nébuliseur, se fait dans un canal cylindrique dont l'utilité a été expliquée dans la sous-section 2-4.1.2. Les caractéristiques

2-4. SECONDE VERSION DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

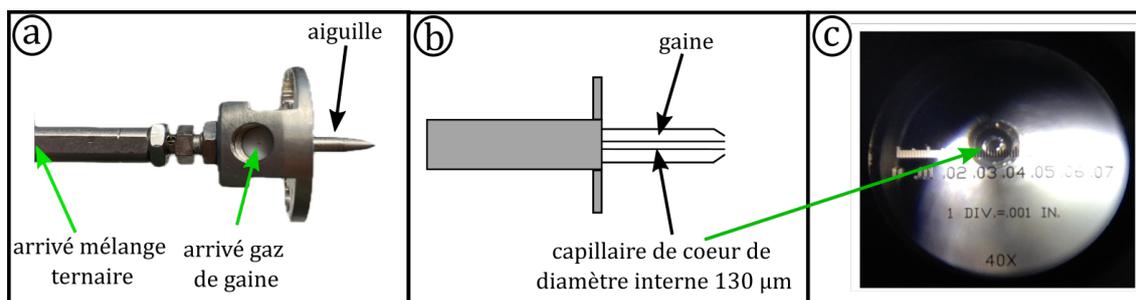


FIGURE 2-4.3 – Photo et schéma du nébuliseur commercial. a : Photo de profil du nébuliseur utilisé, b : Schéma du nébuliseur avec coupe intérieure de l’aiguille et c : Photo de face de l’aiguille permettant de montrer le capillaire de cœur et la gaine.

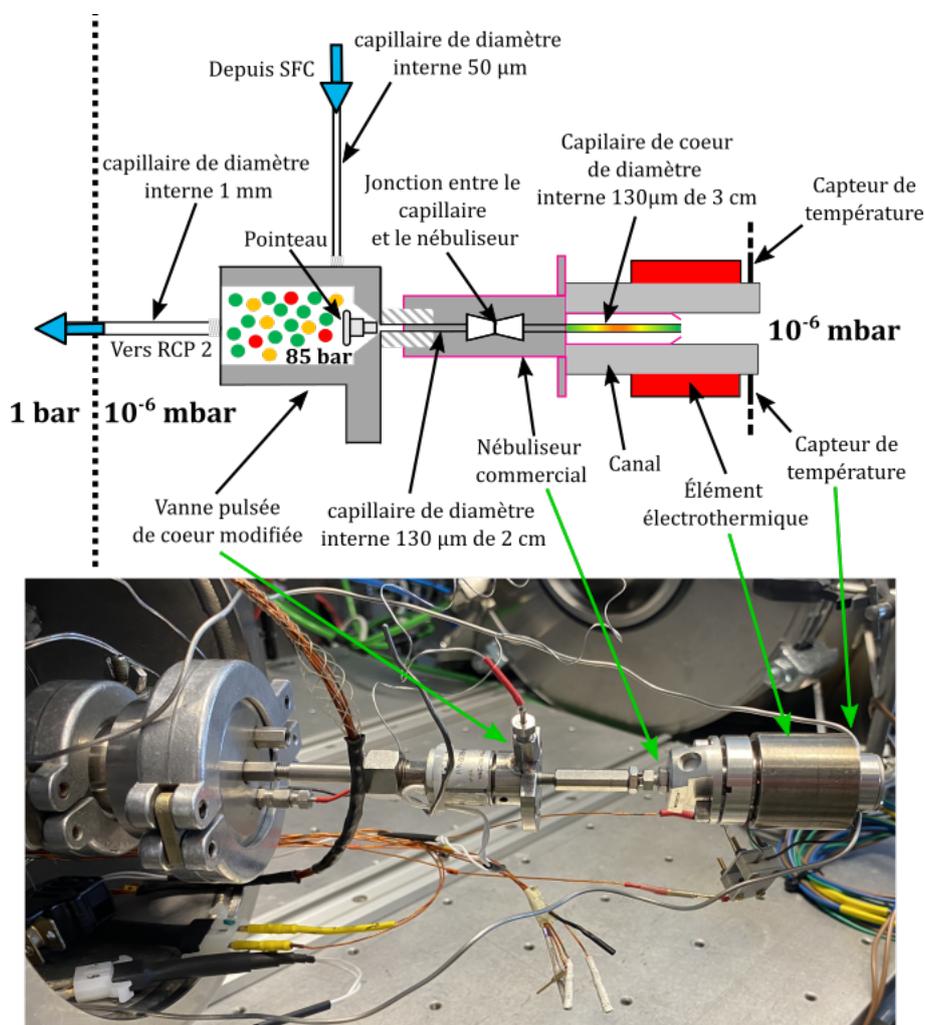


FIGURE 2-4.4 – Photo et schéma descriptif de la source V2. Le nébuliseur est délimité par des traits rose.

techniques de ce canal seront discutées ultérieurement. Il est entouré d’un collier de chauffage résistif permettant de chauffer le canal jusqu’à environ 250 °C. Comme mon-

2-4.2. Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0

tré sur la [figure 2-4.4](#), deux thermocouples sont fixés au canal : l'un est connecté à un contrôleur pour réguler la température avec une précision de 0,5 °C et l'autre est relié à un mesureur de température. En sortie du canal, le mélange ternaire subit une seconde détente. L'impulsion formée sera analysée pour évaluer les effets de l'ajout du canal chauffé.

Avant d'étudier l'effet du canal sur l'impulsion formée en sortie du nébuliseur, nous allons nous concentrer sur l'impulsion issue du capillaire de cœur du nébuliseur seul, en particulier sur les espèces formées et la qualité du refroidissement. Il est crucial que cette détente soit bien maîtrisée pour pouvoir ensuite comprendre l'effet du canal.

En résumé

- La méthode d'ensemencement reste identique entre la version V1 et la version V2.
- La caféine est utilisée comme molécule non-volatile de référence.
- La version V2 s'inspire du design de l'APPI : l'objectif est de détruire les agrégats à l'aide d'un canal chauffé.
- Deux détentes successives se produisent dans la source V2 : une en sortie du nébuliseur et une autre en sortie du canal chauffé.
- Nous allons analyser successivement l'impulsion en sortie du nébuliseur en l'absence de canal et ensuite en sortie du canal.

2-4.2 Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0

2-4.2.1 Un défi mécanique

La [figure 2-4.5](#) montre le schéma descriptif et la photo de la source V2.0 qui est la source V2 en l'absence de canal.

Le premier défi consiste à réussir à former un jet pulsé en sortie du nébuliseur. Il est crucial d'éviter tout volume mort entre l'entrée du capillaire de couplage, fermée par le pointeau, et la sortie du capillaire de cœur du nébuliseur.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs modifications ont été effectuées en collaboration avec l'atelier de mécanique de l'ISMO :

- Réalisation d'une tête de vanne de type General Valve permettant le raccord avec nébuliseur.
- Couplage de la tête de vanne à un capillaire de couplage de 130 µm de diamètre interne afin d'éviter un changement de section avec le nébuliseur.
- Confection de nouveaux pointeaux assurant à la fois l'étanchéité sur le capillaire de couplage de 130 µm et, en phase d'ouverture, permettant le passage efficace du fluide vers le capillaire pour former une impulsion de bonne intensité.

2-4. SECONDE VERSION DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

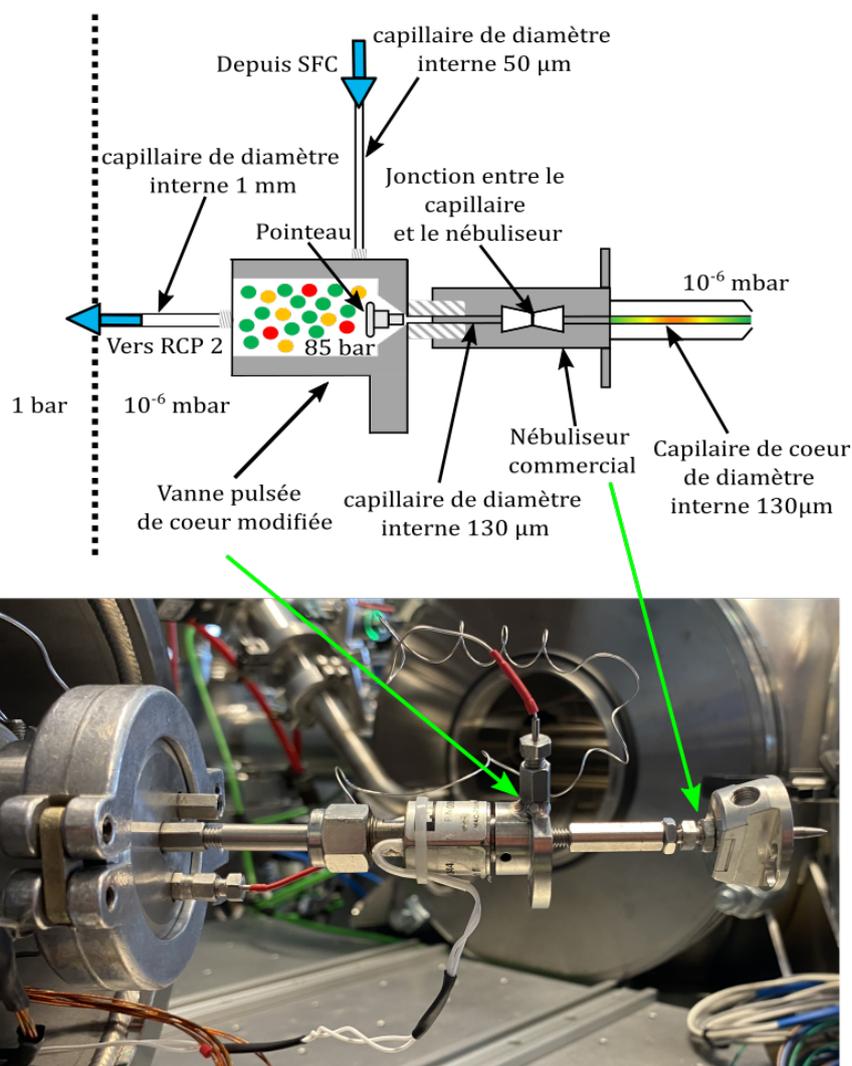


FIGURE 2-4.5 – Schéma de principe de la source V2.0

Une première indication de la formation d'une bonne impulsion en sortie du nébuliseur peut être ressentie par la pression exercée sur le doigt lors des réglages, similaire à celle perçue lors du réglage d'une vanne commerciale. La qualité de cette impulsion est ensuite précisée par des analyses spectroscopiques.

2-4.2.2 Étude de l'impulsion formée en sortie du nébuliseur sans canal

La qualité du jet est principalement évaluée en fonction de l'efficacité du refroidissement de l'analyte lors de la détente et de la quantité de monomères froids formés.

Pour cette analyse, la solution s2 est utilisée pour ensemençer le CO_{2sc}. Ce mélange ternaire est détendu dans le vide à l'aide de la source V2.0. Nous allons ici examiner l'impulsion formée par la détente en sortie du capillaire de cœur dans la chambre à vide. Il est important de noter qu'une première détente se produit dans le capillaire de couplage

2-4.2. Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0

et de cœur après l'ouverture du pointeau. Un critère essentiel pour assurer le bon fonctionnement de ce design est d'obtenir un vidage efficace entre deux impulsions (toutes les 50 ms) de la zone située en aval du pointeau, c'est-à-dire le capillaire de couplage et le capillaire de cœur du nébuliseur.

Le vidage de cette partie du dispositif peut être influencé par deux facteurs principaux :

- la capacité de pompage ;
- le design du circuit.

Ces deux facteurs sont étroitement liés à la quantité de gaz expulsée par impulsion. Intuitivement, une impulsion plus forte mettra davantage en évidence les éventuels problèmes de vidage. Il est donc crucial de maintenir des impulsions avec des ouvertures de vanne similaires pour pouvoir effectuer des comparaisons précises.

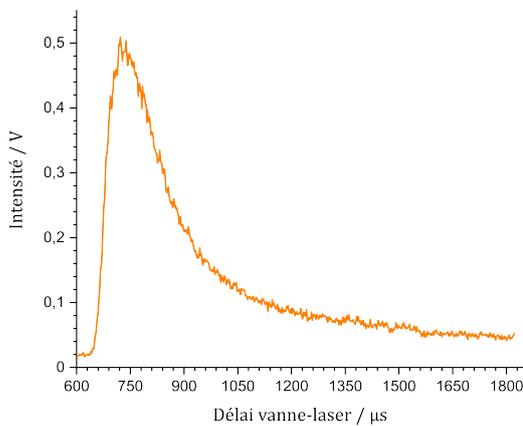


FIGURE 2-4.6 – Profil de jet de l'impulsion après le nébuliseur à 37477 cm^{-1}

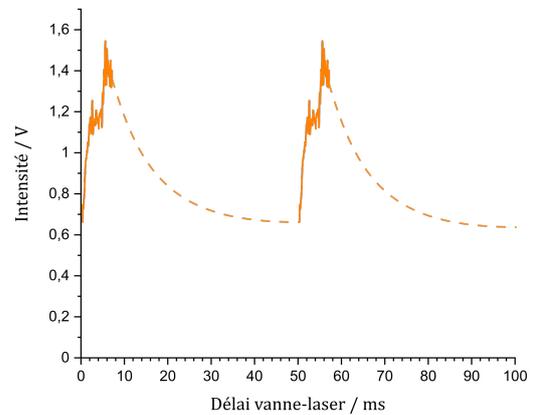


FIGURE 2-4.7 – Exemple de mauvais vidage entre deux impulsions à 37477 cm^{-1} . Le signal à partir de 50 ms n'est pas un signal mesuré à 50 ms, mais une reproduction de celui commençant à 0. Les traits en pointillé orange sont une extrapolation.

La figure 2-4.6 et la figure 2-4.7 illustrent deux situations contrastées. La figure 2-4.6 montre le profil de jet pour une impulsion issue du capillaire de cœur du nébuliseur avec la source V2.0, tandis que la figure 2-4.7 présente un profil de jet obtenu avec la même source V2.0, mais avec une impulsion provenant de la gaine du nébuliseur (ce montage sera discuté ultérieurement).

Concernant le pompage, les deux expériences ont été réalisées avec les mêmes groupes de pompage donc avec une capacité de pompage identique, mais aussi avec une pression de travail similaire dans la chambre. Ce qui implique une quantité de gaz par impulsion comparable dans les deux cas. La différence entre les deux profils de jet réside donc dans le design du circuit, qui inclut le volume à vider et l'orifice d'échappement.

On peut observer que la figure 2-4.6 présente un profil de jet avec un premier pic bien défini et une différence nette entre l'intensité du signal avant le pic et le maximum.

Cela indique un vidage efficace de la section située entre le pointeau et la sortie du nébuleur, même à une cadence d'ouverture de vanne de 20 Hz, soit une impulsion toutes les 50 ms. En revanche, la [figure 2-4.7](#) illustre l'incapacité du montage à vider efficacement la partie de la gaine.

Ainsi, ce design permet un vidage efficace entre deux impulsions pour un volume d'environ 0,7 µL à travers un orifice de 130 µm, mais pas pour un volume de ~ 1 mL avec un orifice de 230 µm. On peut en conclure qu'il est possible d'utiliser ce design pour poursuivre nos investigations sur la source **V2.0** et sur la source **V2** mais pas pour des études impliquant une impulsion de gaine, car, comme montré à la [figure 2-4.7](#), cette dernière pose des problèmes de vidage. Nous verrons par la suite comment il a été possible d'améliorer cet aspect.

Le profil de jet ainsi que les spectres de masse (non montrés ici) permettent d'affirmer qu'il n'y a plus d'agrégats toluène CO₂ dans la détente avec la version **V2.0**. Cette affirmation peut être déduite des trois observations suivantes :

- Le spectre de masse ne montre plus d'agrégats toluène + n CO₂, ni aucun autre sorte.
- Le profil de jet ne présente qu'un seul pic.
- La largeur à mi-hauteur est de 196 ± 2 µs, ce qui est 10 fois supérieure à celle obtenue avec la source **V1** (12 ± 2 µs) mais légèrement plus grande que celle obtenue pour les électrons (155 ± 5 µs). Cela indique qu'il y a davantage de monomères froids de toluène ionisables par **IR2P** dans la détente. L'élargissement par rapport aux électrons peut s'expliquer par l'étalement de l'impulsion dans le canal, sachant que le temps d'ouverture de la vanne est comparable entre les séries de tests menées sur les deux versions.

On peut en déduire que le canal capillaire (capillaire de couplage + capillaire de cœur), de longueur 5 cm et de diamètre interne de 130 µm, permet efficacement la destruction des agrégats de toluène + n CO₂. Cette observation s'explique par une première détente adiabatique qui se produit dans le capillaire, créant ainsi un gradient de pression le long de celui-ci (TANNEUR, 2006). En effet, SMITH et al. (1986) ont démontré qu'il existe, pour le CO_{2sc}, un lien entre le rapport maximal de la pression de sortie et celle d'entrée du capillaire (P_1/P_0) en fonction du rapport longueur/diamètre du capillaire (l_c/D_c) lorsque des vitesses soniques sont atteintes en sortie du capillaire. Dans notre cas, nous pouvons supposer que la vitesse du fluide est bien sonique en sortie du capillaire. Sachant que pour notre dispositif, $l_c/D_c \approx 400$, nous pouvons estimer que $P_1/P_0 \approx 0,26$. Ainsi, pour une pression d'entrée $P_0 = 85$ bar, la pression maximale en sortie de capillaire serait de 22 bar.

Ce gradient de pression permet au CO₂ de passer d'une phase supercritique condensée à une phase diluée subcritique, similaire à celle observée dans les détentes de gaz porteurs couramment utilisés. Les molécules de toluène se retrouvent alors vaporisées sous forme de monomères. Cette détente dans le capillaire, combinée aux interactions entre le fluide et les parois, contribue à la destruction des agrégats de toluène associés au CO₂. Le profil de jet montré sur la [figure 2-4.6](#) à un seul maximum suggère que l'essentiel des molécules de toluène sont sous forme de monomère indiquant que la fraction en agré-

2-4.2. Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0

gats est négligeable. En revanche, on ne peut pas conclure quant à la présence potentielle d'agrégats d'éthanol non détectés par IR2P.

Comme montré sur la [figure 2-4.8](#), la spectroscopie du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$ a été réalisée pour évaluer la qualité de refroidissement de l'impulsion formée en sortie du nébuliseur donc avec la V2.0. L'ajustement effectué à l'aide du logiciel Pgopher a permis d'estimer une température rotationnelle de 15 ± 2 K. Cette température est tout à fait compatible avec la pression de 22 bar, estimée précédemment.

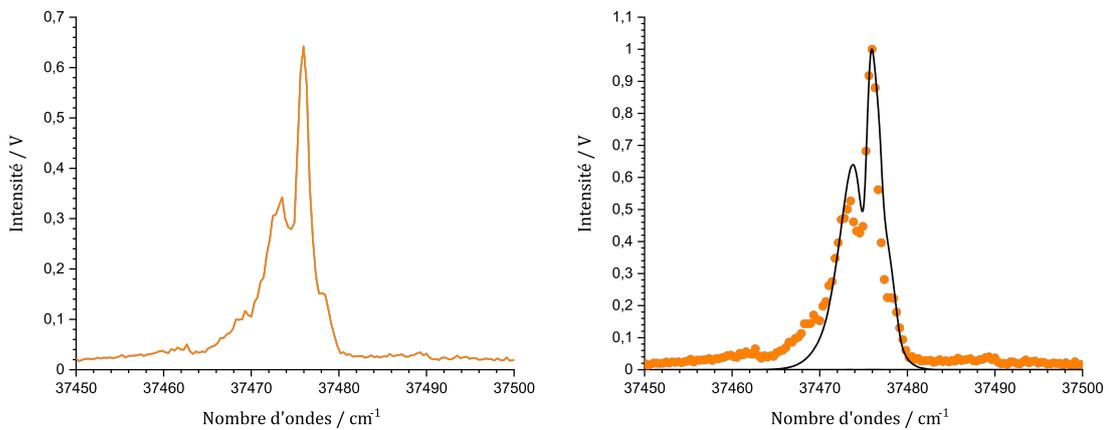


FIGURE 2-4.8 – À gauche : spectroscopie de l'origine de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène pour la version V2.0 au maximum du profil de jet. À droite : Ajustement du spectre de droite avec la même méthodologie que dans le chapitre précédent.

Cette valeur est plus faible que celle mesurée pour la V1. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'on sonde les molécules de toluène à différents endroits de la détente. Dans la V1, nous sondons le tout début de l'impulsion, où les molécules de toluène proviennent d'une vaporisation partielle du mélange ternaire, correspondant au début d'un aérosol. En revanche, dans la V2.0, nous sondons une zone où la densité d'espèces est maximale, avec une vaporisation complète après la détente dans le capillaire.

Pour résumer, on passe d'un jet supersonique de type aérosol résultant de la vaporisation partielle du CO_2 supercritique ayant les propriétés d'un liquide ($\text{CO}_{2\text{sc-L}}$) (simple fragmentation de la phase liquide cf. [sous-section 2-2.2.2](#)) dans la V1 à un jet supersonique gazeux (cf. [sous-section 2-2.2.1](#)) dans la V2.0 en sortie du capillaire de cœur où on observe une vaporisation totale du $\text{CO}_{2\text{sc-L}}$.

Nous avons vu que la source V2.0 permet de former un jet supersonique efficace pour refroidir le toluène et réaliser une spectroscopie par IR2P résolue, mais aussi pour détruire les agrégats de toluène + $n \text{CO}_2$. Mais qu'en est-il des molécules non-volatiles telles que la caféine? Cette source est-elle suffisante pour garantir un bon refroidissement de ces molécules?

2-4.2.3 Quid des espèces non-volatiles ?

Comme discuté au début de ce chapitre dans la sous-section 2-4.1.1, la molécule non-volatile que nous allons étudier avec cette nouvelle source est la caféine. Elle possède en effet une pression de vapeur saturante très faible : $4,7 \cdot 10^{-6}$ Pa.

2-4.2.3.1 Vaporisation de la caféine par désorption laser

Avant de discuter de l'utilisation de la source V2.0 ou V2 pour la vaporisation de la caféine, nous allons examiner un résultat qui servira de référence par la suite. J'ai en effet réalisé la spectroscopie par IR2P de la caféine dans la région de la première transition $\pi - \pi^*$, en utilisant la vaporisation par désorption laser avec comme gaz porteur l'argon, puis le CO₂. Ce travail a été mené en collaboration avec le groupe de Pierre Çarçalal à l'ISMO, qui dispose de ce dispositif expérimental.

Les spectres obtenus sont présentés dans la figure 2-4.9. La première cartouche de cette figure montre la spectroscopie par IR2P de la caféine, avec l'argon comme gaz porteur à une pression génératrice de 6 bar. Ce spectre est comparable à celui obtenu par CALLAHAN et al. (2008), qui ont réalisé la désorption laser de la caféine sous une pression de 6 bar d'argon, détendu à travers une tuyère de diamètre 1000 μm . Il est également très similaire au spectre obtenu par KIM et al. (2008) ayant vaporisé la caféine dans un four chauffé à 160 °C dans du néon à 9 bar, détendu à travers une tuyère de diamètre 300 μm .

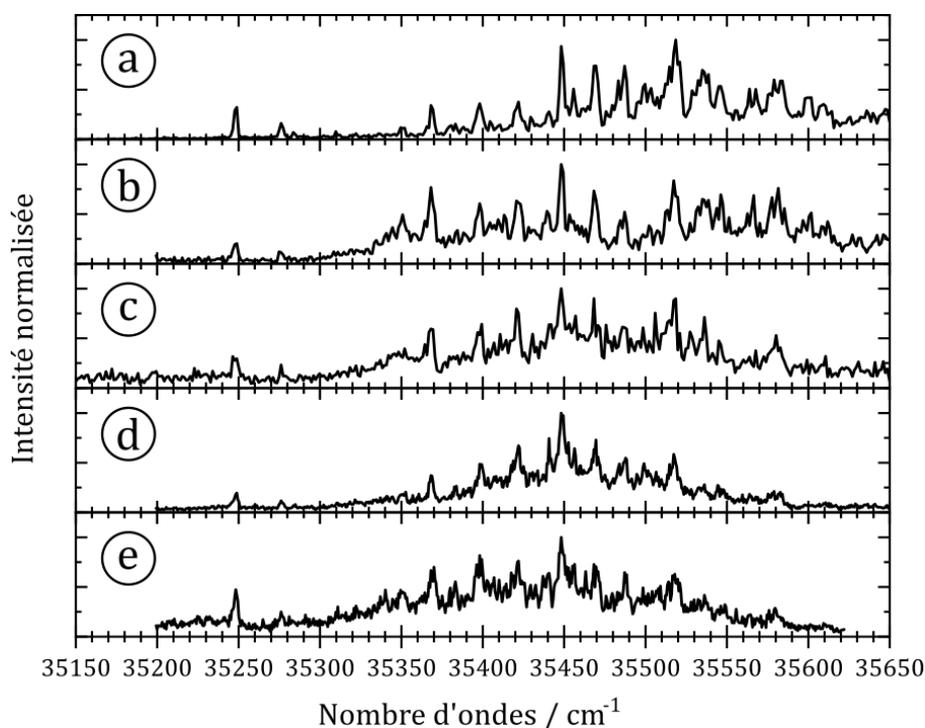


FIGURE 2-4.9 – Spectroscopie de la caféine vaporisée par désorption laser avec différents gaz porteur et pression génératrice. a : 6 bar/Ar, b : 15 bar/CO₂, c : 8 bar/CO₂, d : 2 bar/CO₂ et e : 1 bar/CO₂

2-4.2. Étude de l'impulsion formée en sortie d'un nébuliseur sans canal : la source V2.0

Les quatre autres spectres ont été réalisés avec du CO₂ comme gaz porteur, mais à des pressions génératrices différentes : 15, 8, 2, et 1 bar pour les spectres b, c, d, et e respectivement.

Ces spectres montrent que, même avec une pression génératrice de 1 bar, l'origine à 35247 cm⁻¹ est toujours visible. De plus, la quasi-totalité des transitions présentes dans le spectre à 15 bar de CO₂ sont également observables dans celui obtenu à 6 bar avec de l'argon. Dans ce cas, le CO₂ est quasi équivalent à l'argon.

Cependant, à partir de 2 bar et en dessous, on constate la disparition des transitions entre 35500 et 35600 cm⁻¹ sans décalage des transitions en dessous de 35500 cm⁻¹.

KIM et al. (2017) suggère que les bandes larges créant un fond autour de 35500 cm⁻¹, observable dans tous les spectres pour la transition électronique de l'état S₀ à l'état S₁, sont liées à un fort couplage vibronique entre les états $\pi - \pi^*$ et $n - \pi^*$, avec un faible écart énergétique entre les deux comparé à la xanthine, la molécule non méthylée. Ainsi, le couplage en question diminue la durée de vie de l'état $\pi - \pi^*$ qui est celui que l'on peut ioniser. On peut en conclure que le signal d'ions observé reflète la durée de vie de cet état excité qui peut en effet dépendre de l'énergie interne du système, paramètre critique pour accéder à l'intersection conique entre les 2 états.

Le changement observé dans le spectre à partir de 2 bar indique probablement un couplage plus efficace qui semble s'être renforcé, entraînant la disparition des bandes dans la zone de haute énergie et une augmentation du fond autour de 35500 cm⁻¹. Ce meilleur couplage peut être attribué à une plus grande énergie interne résultant d'un moins bon refroidissement à ces basses pressions.

En conclusion, ces expériences révèlent que le CO₂ est un gaz porteur tout aussi performant que l'argon pour la caféine, offrant un refroidissement apparemment comparable à ce dernier, même à des pressions génératrices relativement basses, contrairement à ce que l'on aurait pu craindre.

2-4.2.3.2 Vaporisation de la caféine avec la source V2.0

Le CO_{2sc} estensemencé avec la solution s3. Le mélange ternaire est ensuite vaporisé à l'aide de la source V2.0. Comme montré sur la figure 2-4.10 et la figure 2-4.11, nous avons pu obtenir un profil de jet ainsi que la spectroscopie des molécules de caféine présentes dans l'impulsion après la détente du mélange ternaire.

Le profil de jet, relativement plat, montre une intensité de signal plutôt faible, surtout comparée à celle obtenue avec le toluène (figure 2-4.6). Cela peut s'expliquer par le fait que la caféine est majoritairement présente sous forme d'agrégats, plus probablement avec l'acétonitrile, mais aussi possiblement avec elle-même. Les agrégats contenant du CO₂ doivent, quant à eux, être détruits par le canal, comme le montrent les expériences précédentes réalisées avec le toluène (cf. sous-section 2-4.2.2).

Pour la spectroscopie par IR2P de la caféine, nous nous référons à celle que nous avons réalisée par désorption laser pour du CO₂ à 15 bar reproduit en noir sur la figure 2-4.11. La spectroscopie de la caféine obtenue avec la version V2.0, en violet sur la figure 2-4.11, montre un fort décalage vers le rouge par rapport à la référence. Ce décalage est principalement dû au fait que nous ne sondons pas des monomères froids, mais plutôt

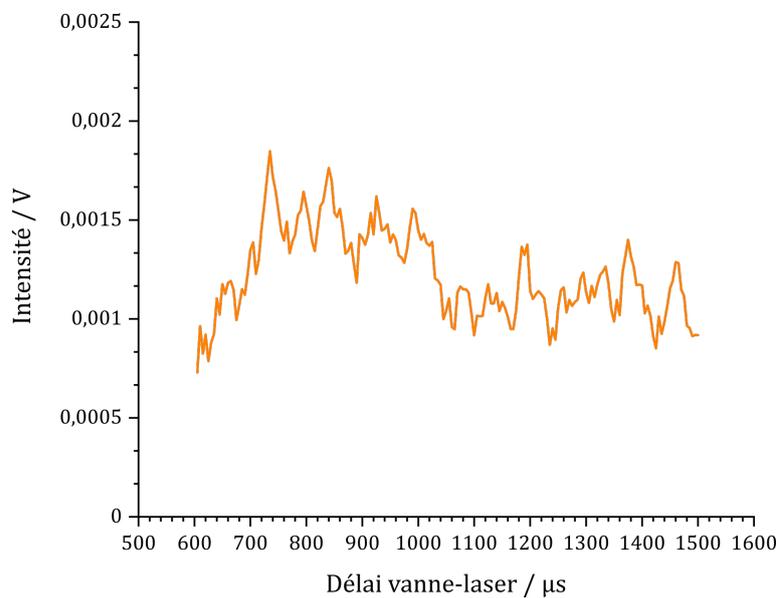


FIGURE 2-4.10 – Profil du jet de la caféine avec la V2.0 à 35400 cm⁻¹

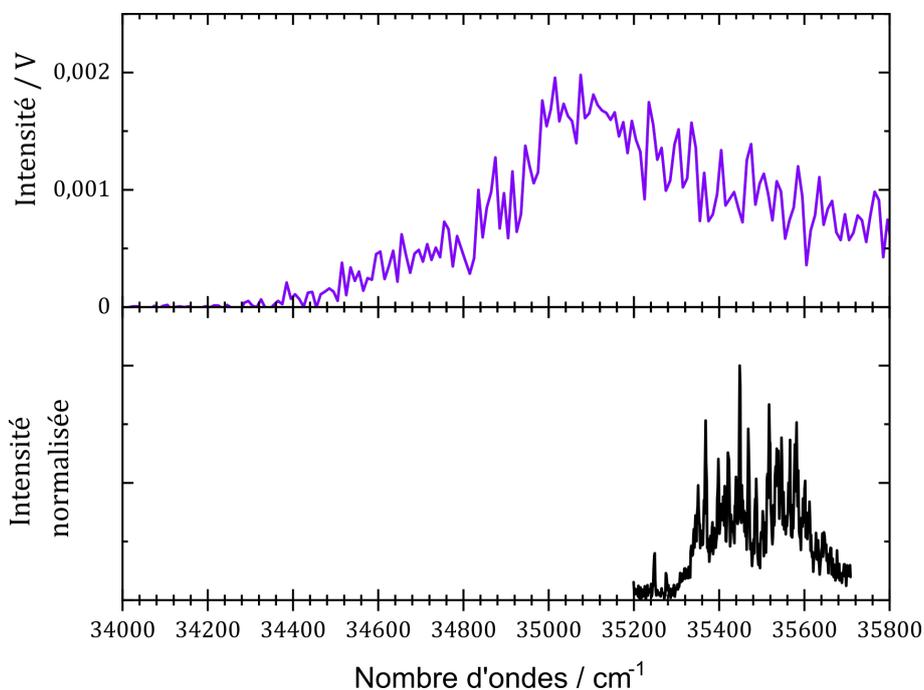


FIGURE 2-4.11 – Spectres par IR2P de la caféine à un DVL= 790 μs avec la source V2.0 en violet et par désorption laser avec 15 bar de CO₂ en noir.

des molécules thermalisées qui sont réchauffées par l'environnement. En effet, le profil de jet étant plutôt plat, la contribution du jet est négligeable dans cette spectroscopie.

Ainsi, l'étude de la caféine avec la source **V2.0** montre que la caféine est principalement présente sous forme d'agrégats, potentiellement avec l'acétonitrile, et/ou d'autres molécules de caféine. La spectroscopie suggère que les monomères sondés sont des monomères thermalisés plutôt que des monomères froids. C'est pourquoi l'ajout d'un canal chauffé après le nébuliseur s'avère nécessaire pour tenter de dissocier les agrégats résiduels et permettre l'observation des monomères froids.

En résumé

- Nous avons réussi à former une impulsion de bonne qualité spectroscopique avec la version **V2.0** qui était l'objectif de cette version.
- Les essais avec le toluène, molécule volatile, montrent que l'ajout du capillaire suffit à vaporiser la totalité du CO_2 .
- Les essais avec la caféine, molécule non-volatile, montre que ce n'est pas suffisant pour observer des monomères froids avec ce type de composé.
- Il faut continuer vers la version **V2** qui devrait nous aider à détruire les agrégats qui nous empêchent d'observer la caféine monomère froide.

2-4.3 Ajout d'un canal

La version **V2**, illustrée sur la [figure 2-4.4](#) à la page 105, inclut un canal ajouté à la version **V2.0**. L'objectif principal de ce canal est de détruire les agrégats résiduels : soluté-solvant ou soluté-soluté par chauffage, tout en formant un jet supersonique pulsé en sortie du canal, permettant d'obtenir des monomères d'analyte froids. L'impulsion en aval du canal doit être observée, que le chauffage du canal soit activé ou non. Celle-ci sera d'abord analysée à température ambiante en utilisant le toluène comme molécule de référence, afin de la caractériser et de valider les choix de conception du canal. Ensuite, elle sera étudiée avec le canal chauffé pour déterminer si la quantité de monomères froids de caféine augmente.

2-4.3.1 Choix pour la conception du canal

Après plusieurs essais et en tenant compte des possibilités techniques de l'atelier de mécanique de l'ISMO, le choix s'est porté sur un canal constitué par la juxtaposition de palets en acier, chacun percé d'un trou central de 500 μm de diamètre et d'une épaisseur de 25 mm, comme illustré à la [figure 2-4.12](#). Les palets sont enchâssés dans un cylindre creux en acier, correspondant au diamètre intérieur de l'élément chauffant qui vient se glisser autour. L'ensemble est ensuite vissé sur le nébuliseur, comme montré sur la [figure 2-4.4](#).

Il est à noter que le diamètre du canal ne peut pas être inférieur à la taille de l'extrémité de l'aiguille du nébuliseur, soit 460 μm . L'épaisseur des palets a été choisie

2-4. SECONDE VERSION DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

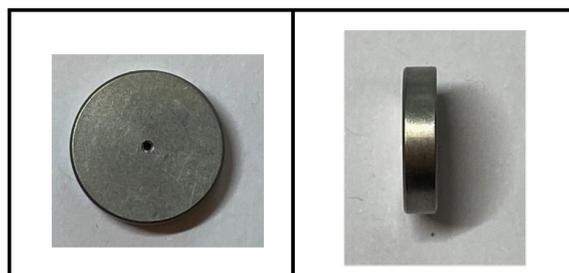


FIGURE 2-4.12 – Palet percé d'un trou de 500 μm . À gauche : de face et à droite : de profil

pour permettre à l'atelier de mécanique de percer un trou de 500 μm de diamètre en leur centre. L'utilisation de palets permet également de faire varier la longueur du canal. En effet, les palets sont bloqués par une entretoise à l'avant, et en modifiant la taille de ce cylindre, il est possible de varier le nombre de palets. Ainsi, trois longueurs de canal différentes peuvent être obtenues : 1 palet, 5 palets, ou 9 palets, correspondant à des longueurs respectives de 25 mm, 1,25 cm, et 2,25 cm. Une vision schématique de l'ensemble des éléments composant ce canal est présentée à la figure 2-4.13.

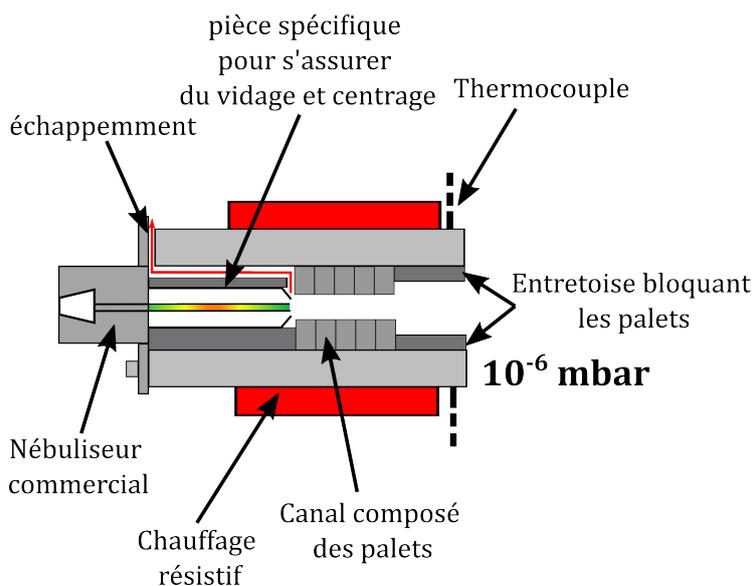


FIGURE 2-4.13 – Zoom schématique sur le canal. Flèche rouge : parcours du gaz par l'échappement arrière.

Pour former une bonne impulsion en sortie du canal, il est essentiel de prendre en compte deux caractéristiques lors de sa conception :

- Un vidage efficace du canal entre deux impulsions ;
- Un centrage précis entre la pointe du nébuliseur et le canal.

Le problème de centrage affecte notamment la répétabilité des expériences après chaque démontage et remontage. Quant au problème de vidage, il se traduit, comme expliqué précédemment, par la perturbation d'une impulsion par l'impulsion précédente.

Pour remédier à ces deux problèmes, une pièce en acier, dont la photo est présentée sur la [figure 2-4.14](#), a été spécialement conçue et fabriquée par l'atelier de mécanique de l'ISMO. Cette pièce assure un meilleur vidage du canal et garantit le centrage entre l'aiguille du nébuliseur et le canal. La conception de cette pièce est le résultat de plusieurs tests de design, non détaillés ici, qui ont rencontré des problèmes de vidage ou de centrage du canal.

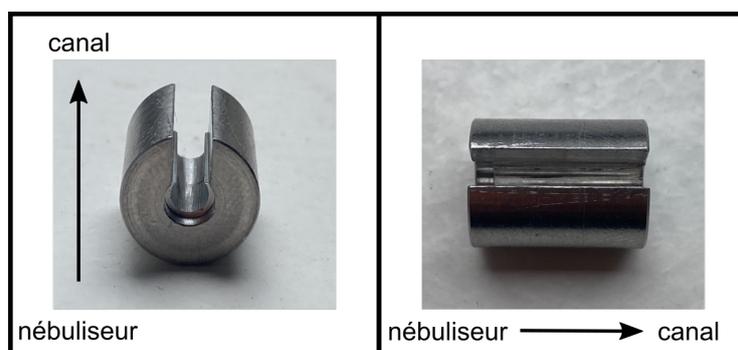


FIGURE 2-4.14 – Pièce assurant le bon vidage du canal et le centrage du nébuliseur. À gauche : de face et à droite : de profil

Nous allons maintenant nous intéresser à l'analyse de l'impulsion formée en sortie du canal.

2-4.3.2 Étude de l'impulsion en sortie du canal à température ambiante

Il est important de noter qu'il y a trois détentes dans la source V2 :

1. Première détente : immédiatement après le pointeau, dans le capillaire de couplage et de cœur dont nous avons déjà parlé dans la [sous-section 2-4.2.2](#).
2. Deuxième détente : dans le canal, en sortie du capillaire de cœur.
3. Troisième détente : en sortie du canal.

Dans cette expérience, seule l'impulsion en sortie du canal nous est accessible pour être analysée.

Pour analyser cette impulsion, nous allons étudier la spectroscopie par IR2P du toluène provenant du mélange ternaire composé de $\text{CO}_{2\text{sc}}$ ensemencé avec la solution s2. Cela nous permettra d'observer le refroidissement induit par cette détente. Le canal de taille moyenne (1,25 cm) a été choisi pour réaliser les expériences, car nous avons constaté que le canal long avait les mêmes effets, tandis que la taille moyenne facilite le vidage, et le canal le plus court n'a pas un effet suffisant sur la détente en sortie de nébuliseur.

La spectroscopie dans la région de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène est donnée sur la [figure 2-4.15](#).

Le spectre permet de conclure que les monomères de toluène sondés sont plus chauds que ceux de la détente en sortie du nébuliseur sans le canal. En effet, le contour rotationnel est beaucoup plus large et bien moins résolu comparé à celui observé lors

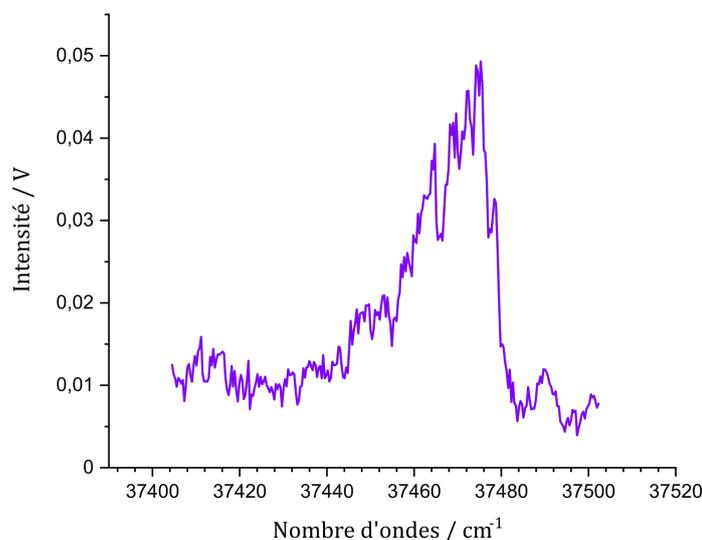


FIGURE 2-4.15 – Spectre IR2P du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$. Le spectre a été traité par filtrage fréquentiel pour s'affranchir des modulations de signal dues aux injections.

de la première détente, comme montré sur la figure 2-4.8. Cela peut s'expliquer par la pression génératrice beaucoup plus faible pour l'impulsion formée en sortie du canal.

En effet, en régime continu pour un gaz, il est possible d'évaluer la pression maximale en sortie du canal. Le lien entre les pressions et le changement de section entre le capillaire du nébuliseur et le canal est donné par :

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{\Phi_1^2}{\Phi_2^2} \quad (2-4.1)$$

où P_1 et Φ_1 représentent respectivement la pression et le diamètre en sortie du nébuliseur, et P_2 et Φ_2 sont celles juste avant la sortie du canal. Cette formule fournit une première approximation de la pression, en négligeant notamment le caractère supersonique de la première détente. Elle donne ainsi une estimation maximale de la pression génératrice P_2 .

En prenant une pression P_1 de 22 bar, comme estimé à la sous-section 2-4.2.2, on obtient une pression génératrice maximale d'environ 1,5 bar pour la détente en sortie du canal. Il est intéressant de noter que cette pression est très faible par rapport à P_1 . De plus, il est important de noter que la pression réelle est probablement bien inférieure à celle estimée car le modèle utilisé est relativement simplifié et ne prend pas en compte certains paramètres nécessaires pour une étude plus précise de la détente supersonique contrainte par le canal en sortie du nébuliseur.

On peut en conclure que l'impulsion formée en aval du canal ne refroidit pas suffisamment les molécules de toluène. Bien que cette impulsion permette encore de réaliser

de la spectroscopie, le spectre est bien moins résolu qu'avec la **V2.0** et même la **V1**. Notre objectif est d'obtenir des résultats bien meilleurs, surtout en comparaison des performances observées avec l'impulsion en sortie du nébuliseur sans canal dans la **V2.0**. Il est également à noter qu'aucun nouvel agrégat n'a été détecté, ce qui suggère que les agrégats de toluène + n CO₂ ne se reforment pas avec l'ajout du canal à température ambiante.

Nous allons maintenant étudier l'effet du chauffage pour la formation de monomères de molécules non-volatiles comme la caféine. Cela permettra-t-il d'obtenir une plus grande quantité de monomères plus froids?

2-4.3.3 Effet de chauffage du canal

L'objectif du chauffage du canal est de casser les agrégats restants après la détente en sortie de nébuliseur, afin d'obtenir un signal plus important des monomères froids de l'analyte étudié.

Nous allons examiner ici l'effet du chauffage du canal sur la formation de monomères de caféine, en utilisant la solution **s3** pour ensemercer le CO_{2sc}. Pour ce faire, nous effectuons une rampe de température au niveau du canal en utilisant le collier de chauffage résistif. Ce collier est relié à un contrôleur de température, qui régule la température du canal grâce à un premier thermocouple selon la consigne définie. Un second thermocouple permet de mesurer la température réelle du canal. Ce système permet de suivre l'évolution temporelle du signal des monomères de caféine en fonction de la température mesurée du canal.

En plaçant le laser UV à 35430 cm⁻¹ et en utilisant un **DVL** fixe, nous obtenons l'évolution décrite par la courbe noir de la [figure 2-4.16](#).

On observe que le signal de caféine commence à augmenter autour de 35 °C et continue de croître jusqu'à ce que l'on cesse d'augmenter la température. Ensuite, le signal décroît jusqu'à atteindre un plateau, correspondant à un état stationnaire de formation des monomères de caféine. À ce stade, le signal se stabilise autour de 200 mV mais le plateau n'est pas représenté sur la figure pour réaliser le profil de jet et le spectre montrés par la suite.

On peut alors constater qu'une température d'environ 50-60 °C est suffisante pour former une quantité raisonnable de monomères de caféine, avec un signal stable en fin de processus. Cette température est bien inférieure à celle du four utilisé par Kim et al. (2008), qui était de 160 °C, et également très en dessous de la température de sublimation de la caféine qui est de 178 °C. L'ajout de ce canal a donc atteint l'un des objectifs souhaités : une augmentation de la quantité de monomères à des températures raisonnables, ce qui est très prometteur pour l'utilisation de cette source avec des molécules thermolabiles.

Étant donné que la température d'ébullition de l'acétonitrile est de 80 °C à 1 bar et que la température dans le canal est plus basse que celle mesurée, lié aux conditions hors équilibre, cette gamme de températures est davantage compatible avec la vaporisation d'agrégats composés essentiellement d'acétonitrile. Leur vaporisation libère ainsi les molécules de caféine sous forme de monomères. Vu la température du canal, on peut en déduire que la formation d'agrégats composés uniquement de caféine est probablement

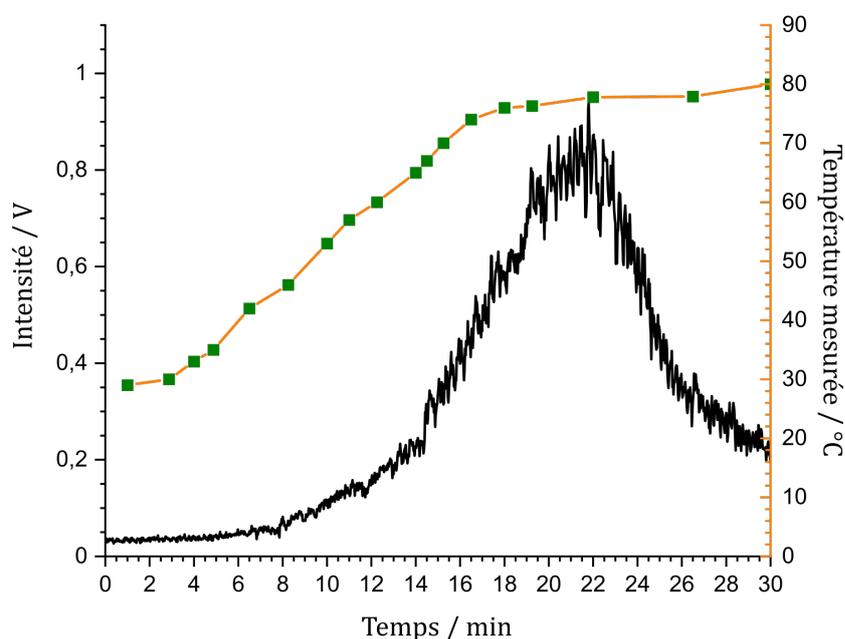


FIGURE 2-4.16 – Effet du chauffage du canal sur l'intensité du signal de caféine à 35430 cm⁻¹. En noir : intensité du signal de la caféine en fonction du temps et en orange avec les carrés verts : évolution de la température en fonction du temps.

limitée : la solution initiale est à la concentration adéquate pour éviter la formation de particules, comme observé en détente rapide de solutions supercritiques - *rapid expansion of supercritical solutions* (RESS).

Il est alors possible avec cette intensité de signal de réaliser un profil de jet et une spectroscopie par IR2P de la caféine et de comparer les résultats obtenus à ceux des versions V1 et V2.0.

En ce qui concerne le profil de jet montré à la figure 2-4.17, on observe une intensité de signal nettement plus élevée que celle de la figure 2-4.10 à la page 114. De plus, le pic sur ce profil présente un meilleur contraste entre l'intensité maximale et celle du signal avant le pic. La largeur à mi-hauteur est ici de $32 \pm 2 \mu\text{s}$. Il est à noter que cette largeur à mi-hauteur est environ trois fois supérieure à celle observée pour le toluène dans la V1 ($12 \pm 2 \mu\text{s}$), mais bien inférieure à celle de la V2.0 ($196 \pm 2 \mu\text{s}$). Cette caractéristique est typique d'une impulsion où les monomères ne sont présents que sur le front du jet. Par la suite, l'aérosol se forme, entraînant une diminution du signal des monomères.

La spectroscopie de la caféine dans la région de la première transition $\pi - \pi^*$, obtenue avec les versions V2.0, V2, ainsi que celle de référence, est présentée sur la figure 2-4.18.

En comparant les spectroscopies obtenues avec les versions V2.0 et V2, on observe un déplacement vers le bleu du maximum du spectre obtenu avec la version V2 par rapport à celui de la version V2.0. Ce déplacement vers le bleu indique un meilleur refroidissement des molécules sondées, comparé au spectre de référence obtenu par désorption

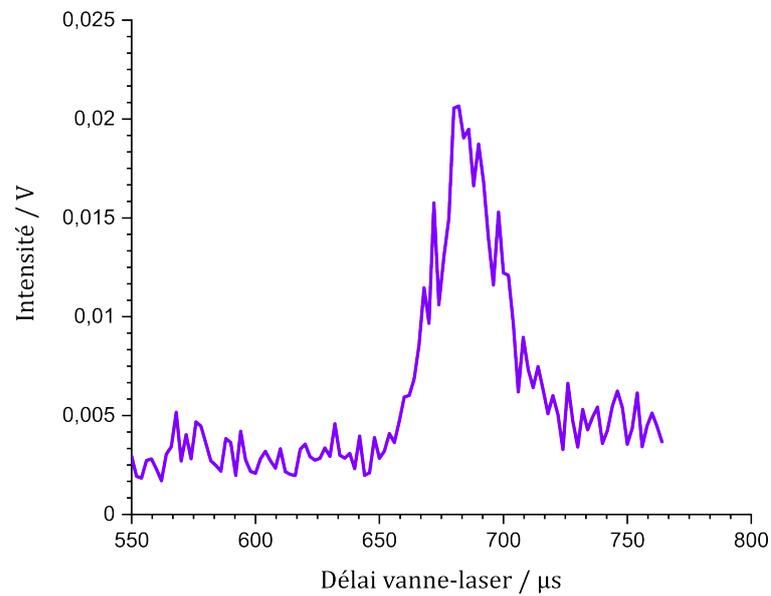


FIGURE 2-4.17 – Profil de jet de la caféine pour un canal chauffé à 35 °C et à 35500 cm⁻¹.

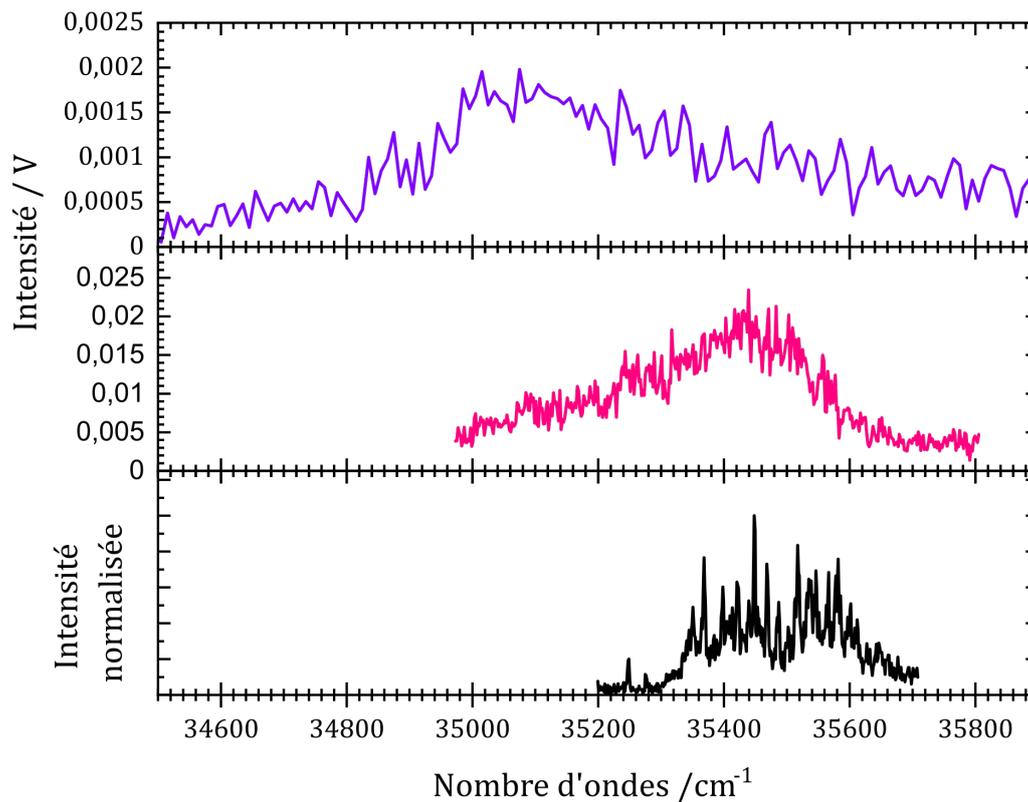


FIGURE 2-4.18 – Spectres IR2P de la caféine dans la région de la première transition $\pi-\pi^*$ pour différentes conditions. En violet : même spectre que sur la figure 2-4.11 obtenu avec la version V2.0, en rose : spectre obtenu pour un canal chauffé à 35 °C et un DVL= 680 μ s et en noir : spectre de référence réalisé par désorption laser dans le CO₂ à 15 bar.

laser.

On peut en déduire que la version avec le canal chauffé permet non seulement la formation d'un plus grand nombre de monomères de caféine, mais aussi de monomères plus froids en détruisant les agrégats dans le canal.

Cependant, le spectre obtenu avec la source V2 présente des différences notables par rapport à celui obtenu par désorption laser sous 15 bar de CO₂. Notamment, la zone d'absorption, et en particulier son étendue vers le bleu, se rapproche plus du spectre à 1 bar montré à la figure 2-4.11 à la page 114, bien qu'il soit moins résolu. Cela suggère que la pression dans le canal est inférieure à 1 bar, ce qui est cohérent avec l'estimation maximale de 1,5 bar. La disparition de toutes les transitions s'explique par l'élargissement rotationnel, et l'étalement vers le rouge du pied de bande peut être attribué à la présence de bandes chaudes, issues de la population des niveaux vibrationnels dans l'état électronique fondamental. Les molécules de caféine sont donc nettement plus chaudes que dans les expériences de désorption laser, néanmoins plus froides qu'avec la source V2.0.

On peut ainsi supposer que la pression génératrice est bien trop faible pour un refroidissement efficace des molécules ensemencées dans le CO₂ comme le suggère la spectroscopie de la caféine, mais aussi celle du toluène. Ce constat de refroidissement insuffisant des monomères de caféine nous amène à vouloir améliorer ce point-là. Nous allons donc par la suite discuter d'une piste que j'ai pu explorer.

En résumé

- L'impulsion observée en sortie du canal montre, avec le toluène, un mauvais refroidissement qui ne permet pas de réaliser une spectroscopie aussi résolue que dans le cas de la V2.0.
- Le chauffage du canal montre une efficacité notable quant à la destruction des agrégats et donc à la production de monomères de molécules non-volatiles comme la caféine à des températures très raisonnables (inférieures à 50 °C), comparativement à d'autres sources de jets moléculaires telles que les fours.
- En partant d'un mélange ternaire que l'on nébulise, le problème initial de la vaporisation directe d'un composé est ici ramené à celle, plus accessible, de son solvant. Cet objectif est atteint et il ne reste plus qu'à le rendre plus efficace pour gagner en intensité.
- Il reste encore à travailler sur le refroidissement des analytes dans l'impulsion formée en aval du canal.

2-4.4 Et si on améliorait le refroidissement ?

2-4.4.1 Idée principale

L'idée principale pour améliorer le refroidissement lors de la détente en sortie de canal consiste à augmenter la pression génératrice de cette détente. Pour ce faire, nous

envisageons d'ajouter une impulsion supplémentaire dans le canal, ce qui entraînera une augmentation de la pression génératrice. Étant donné que le gaz ajouté participera au processus de refroidissement lors de la détente, j'ai choisi d'utiliser des gaz monoatomiques, qui sont généralement plus efficaces pour le refroidissement dans une détente, comme cela a déjà été discuté dans le chapitre précédent. Pour cela, il est possible d'utiliser un mélange de He/Ne (7/3) ainsi que de l'argon pur.

GOATES et al. (1989) et SIN et al. (1992) ont déjà démontré une légère efficacité dans l'utilisation d'un gaz de gaine pour améliorer les jets supersoniques dans le cas de jets continus de $\text{CO}_{2\text{sc}}$ ensemencés, comme nous l'avons expliqué dans la [chapitre 2-1](#). Nous avons donc décidé d'utiliser la gaine entourant le capillaire central dans l'aiguille du nébuliseur pour acheminer le gaz de gaine que nous souhaitons ajouter à la détente. Ensuite, le mélange ternaire et le gaz de gaine sont co-détendus à l'intérieur du canal. Pour conserver un jet pulsé en sortie de canal, il est nécessaire que le gaz de gaine soit également pulsé.

Il faut d'abord réussir à générer une impulsion de gaz de gaine en sortie du nébuliseur en utilisant une vanne pulsée du même type que celle employée pour le cœur.

2-4.4.2 Formation d'un jet pulsé avec la gaine du nébuliseur sans canal

Nous utilisons dans un premier temps la version **V2.0**, notée ici **V2.0_g**, donc sans le canal, pour analyser l'impulsion formée en sortie de la gaine. Le but est de réaliser un jet supersonique pulsé avec un bon vidage entre deux impulsions, permettant de refroidir efficacement les molécules de toluène présentes dans le gaz. Ces critères sont les mêmes que ceux dont nous avons discuté précédemment.

Pour ce faire, j'ai utilisé une tête de vanne confectionnée par l'atelier de mécanique de l'ISMO, avec l'introduction du gaz par une union capillaire soudée, comme pour la vanne de cœur. Cela permet d'atteindre des pressions équivalentes à celles du mélange ternaire dans la vanne de cœur (entre 85 et 90 bar). Elle possède une tuyère de 500 μm que l'on peut visser sur le nébuliseur. Le schéma du dispositif est donné sur la [figure 2-4.19](#).

Dans un premier temps, les expériences dans cette partie se font sans utiliser la vanne de cœur. Ainsi, le contrôleur de la vanne de gaine devient l'horloge. En plaçant du toluène sur un coton à l'arrière de la vanne de gaine, j'ai pu étudier l'impulsion produite en sortie du nébuliseur.

L'un des critères importants, comme nous en avons déjà discuté, est le bon vidage de la gaine entre deux impulsions. Pour ce faire, le nébuliseur a subi quelques modifications pour minimiser le volume du circuit de gaine, initialement incompatible avec l'établissement d'impulsions de qualité spectroscopique à 20 Hz comme le montre la [figure 2-4.7](#).

Le profil de jet obtenu pour la gaine seule, avec un mélange He/Ne (7/3) ensemencé par du toluène, est présenté à la [figure 2-4.20](#). Ce profil montre un bon vidage de la gaine entre deux impulsions. Cependant, on observe que le profil est relativement large ($224 \pm 2 \mu\text{s}$) comparé à celui de **V2.0** ($196 \pm 2 \mu\text{s}$). Cela peut s'expliquer par un temps caractéristique de vidange plus long, en raison du volume important de la gaine

2-4. SECONDE VERSION DE LA SOURCE PULSÉE POUR LA VAPORISATION DE MOLÉCULES NEUTRES ASSISTÉE PAR CO₂ SUPERCRITIQUE

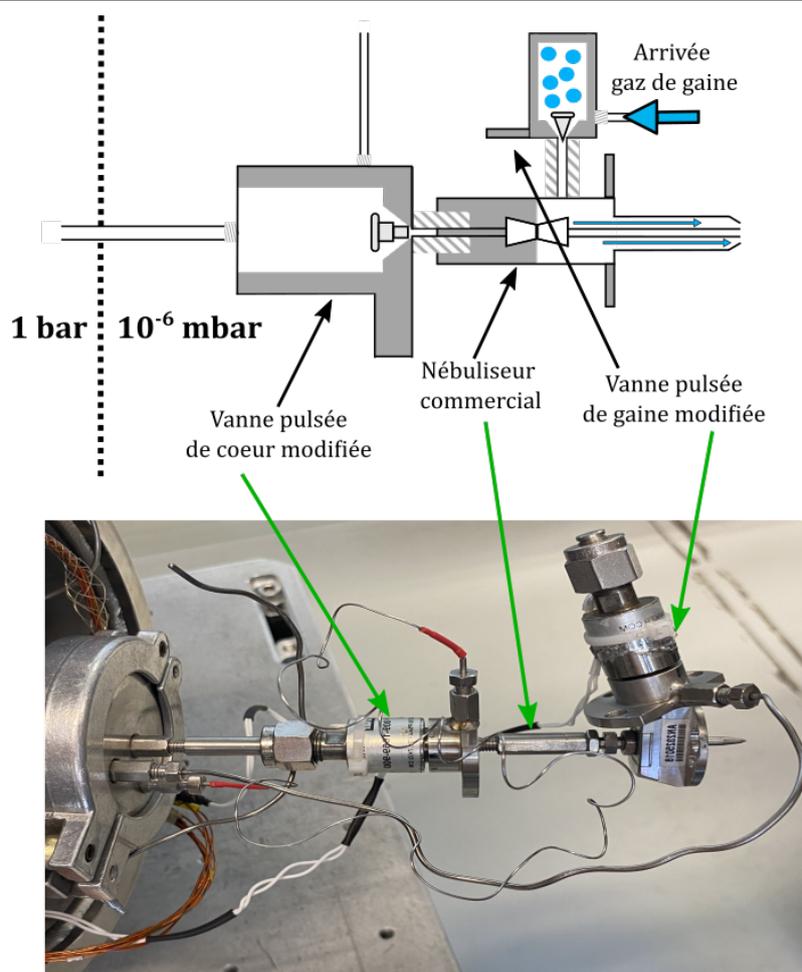


FIGURE 2-4.19 – Schéma descriptif et photo de la version V2.0g.

dans l'aiguille malgré les modifications apportées, mais aussi à cause de l'étalement de l'impulsion dans ce volume.

La température rotationnelle obtenue à partir du spectre IR2P du toluène, montré sur la [figure 2-4.21](#), est de 5 ± 1 K. C'est l'une des températures les plus basses obtenues en comparaison avec celles mesurées précédemment. Cette performance s'explique par l'utilisation d'un gaz porteur monoatomique, qui permet un refroidissement plus efficace dans une détente supersonique que le CO₂. Cette bonne qualité de refroidissement indique une détente supersonique de bonne qualité en sortie de nébuliseur sans canal.

Nous avons ainsi démontré qu'il est possible de former une impulsion de gaine du nébuliseur de bonne qualité spectroscopique et avec un vidage raisonnable entre chaque impulsion. Ceci a été rendu possible grâce à l'ajout d'une vanne pulsée à l'entrée du gaz de gaine, ainsi qu'aux modifications apportées pour optimiser le vidage de la gaine. Nous pouvons maintenant utiliser ce système pour réaliser une co-détente de la gaine et du coeur dans le canal.

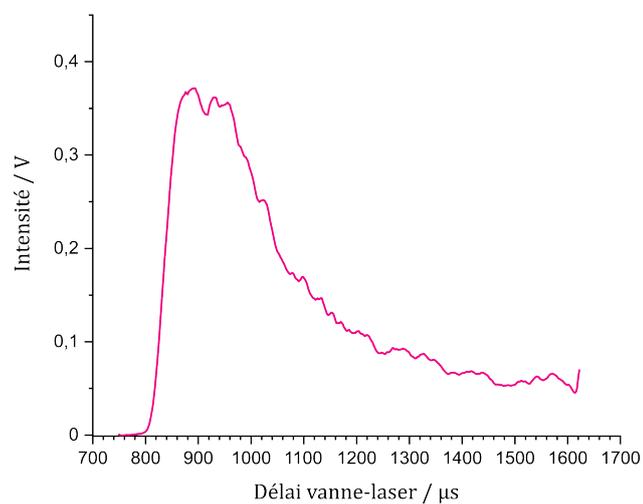


FIGURE 2-4.20 – Profil de jet du toluène pour la version V2.0_g à 37477 cm⁻¹.

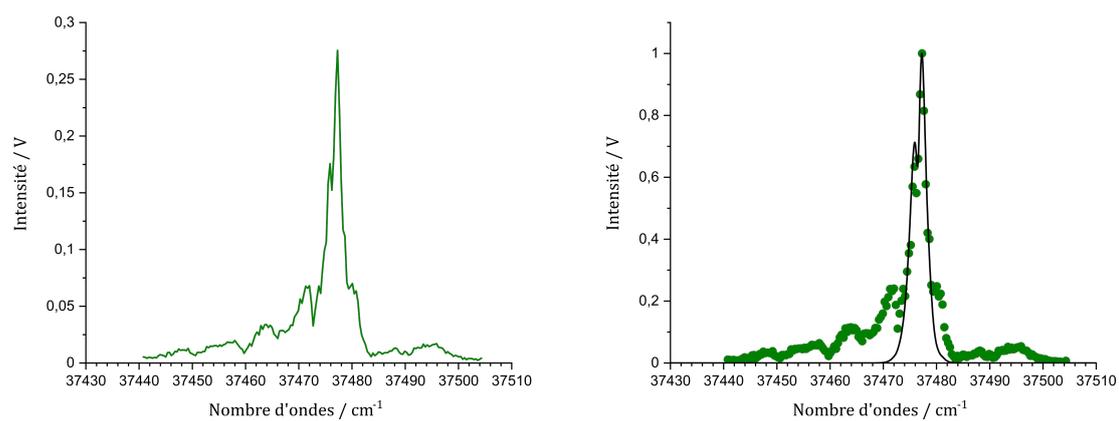


FIGURE 2-4.21 – Spectroscopie par IR2P du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$ avec la version V2.0_g et ajustement à 5 K.

2-4.4.3 Utilisation du gaz de gaine dans le canal

Le schéma de la version V2, noté V2_g, à laquelle on a ajouté un gaz de gaine pulsé est donné sur la figure 2-4.22. Nous allons analyser les résultats du mélange des deux impulsions.

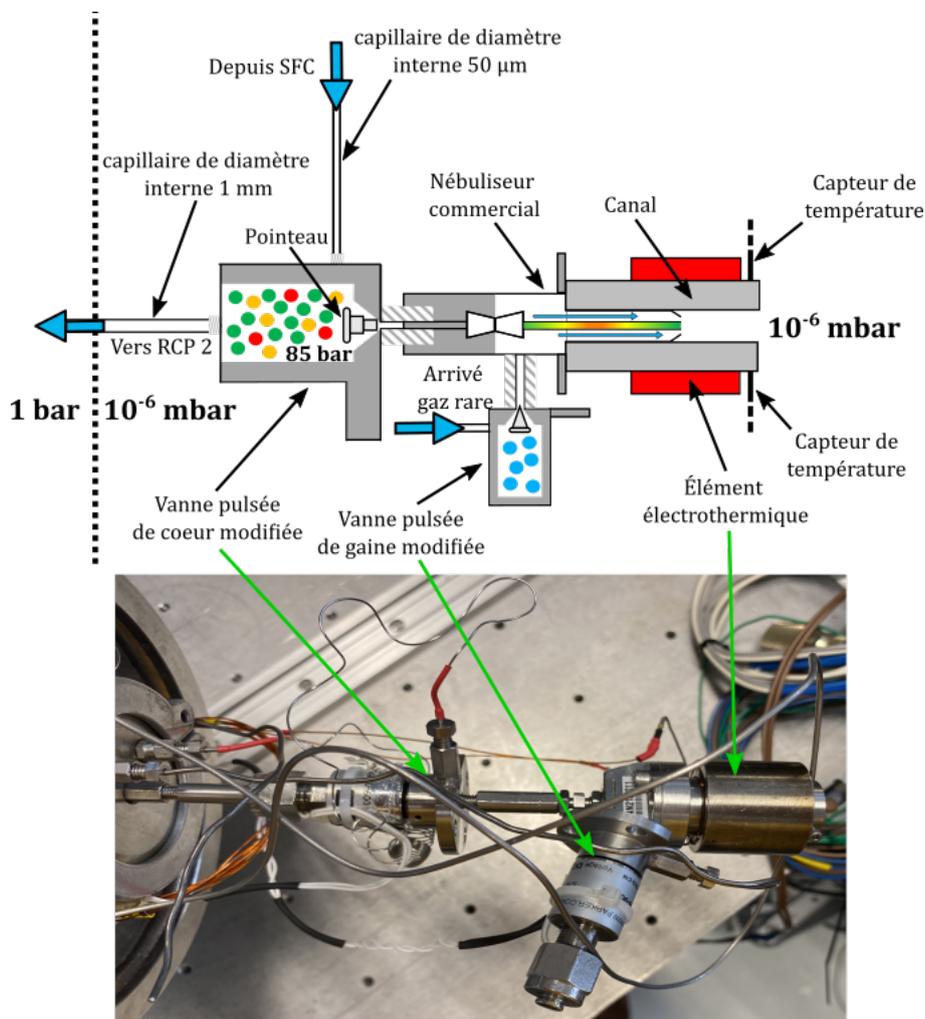


FIGURE 2-4.22 – Schéma descriptif et photo de la version V2 avec un gaz de gaine pulsé.

Le contrôleur de la vanne de cœur va être utilisée comme horloge de l'ensemble de la synchronisation. Il est donc possible de faire varier le délai entre l'ouverture de la vanne de cœur et celle de la gaine appelée **délai vanne-vanne (DVV)**. On peut alors tracer l'évolution de l'intensité du signal d'ions en fonction du DVV appelé profil vanne-vanne.

L'étude complète de l'impulsion en sortie de canal implique la réalisation des deux analyses suivantes :

1. Tracé du profil de jet et du profil vanne-vanne : Ces profils sont obtenus en mesurant le signal d'ions à longueur d'onde fixe et respectivement DVV et DVL fixe, pour déterminer les conditions où le signal est maximal.

2. Spectroscopie du toluène : Cette étape nécessite d'optimiser les paramètres **DVL** et **DVV** pour évaluer si l'ajout du gaz de gaine améliore le refroidissement de l'analyte introduit par la vanne de cœur.

D'après leur définition, le **DVL** et le **DVV** sont tous les deux définis par rapport à l'ouverture de la vanne de cœur.

2-4.4.3.1 Avec une molécule volatile : le toluène

L'objectif est d'étudier l'impulsion formée en aval du canal lorsqu'une impulsion de gaz monoatomique, ici He/Ne ensemencé par du toluène, est ajoutée à l'impulsion du mélange ternaire composé de $\text{CO}_{2\text{sc}}$ ensemencé par la solution s2. Une recherche préliminaire permet d'identifier le couple (**DVL**, **DVV**) pour lequel le signal d'ions est maximal à la longueur d'onde de la transition origine du toluène donc choisie pour sonder les espèces vibrationnellement et rotationnellement froides. Le maximum du signal d'ions pour ce couple (**DVL**, **DVV**) est atteint lors d'une co-détente, qui s'obtient en commençant la vanne de gaine 390 μs avant la vanne de cœur, comme le montre la figure 2-4.23.

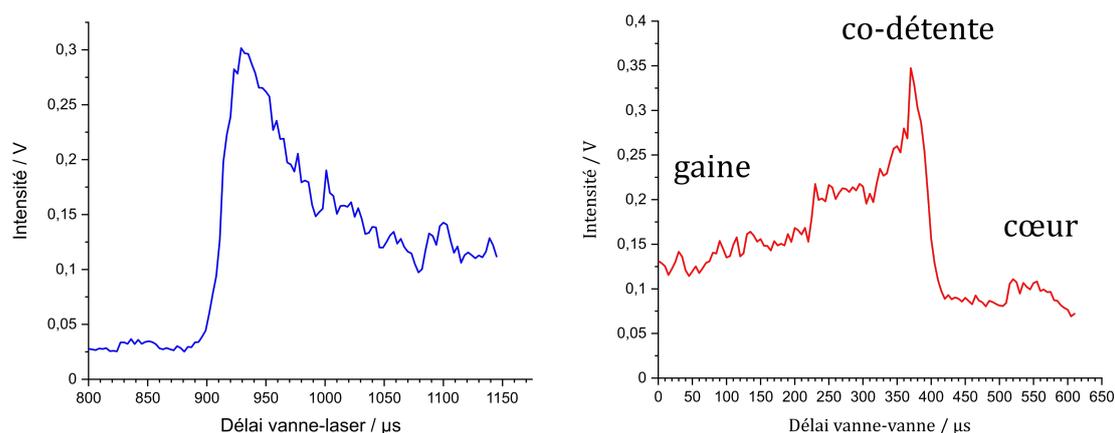


FIGURE 2-4.23 – Profil de jet du toluène pour un **DVV** = 370 μs en bleu et vanne-vanne en rouge pour un **DVL** = 940 μs . Tous les deux à 37477 cm^{-1} .

La figure 2-4.24 permet de comparer la spectroscopie du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$ pour trois configurations différentes : l'impulsion de cœur seule, l'impulsion de gaine seule, et enfin pour le couple (**DVL**, **DVV**), qui permet une co-détente des deux impulsions.

On peut alors remarquer qu'il y a une réduction de la largeur du contour rotationnel lorsqu'il y a une co-détente des deux impulsions. Cela indique que l'ajout d'un gaz de gaine permet une légère amélioration du refroidissement du toluène lors de la détente en sortie du canal. Cette amélioration peut résulter de deux effets :

- Une augmentation de la pression génératrice en sortie du nébuliseur.
- Un meilleur refroidissement grâce à l'ajout de gaz nobles.

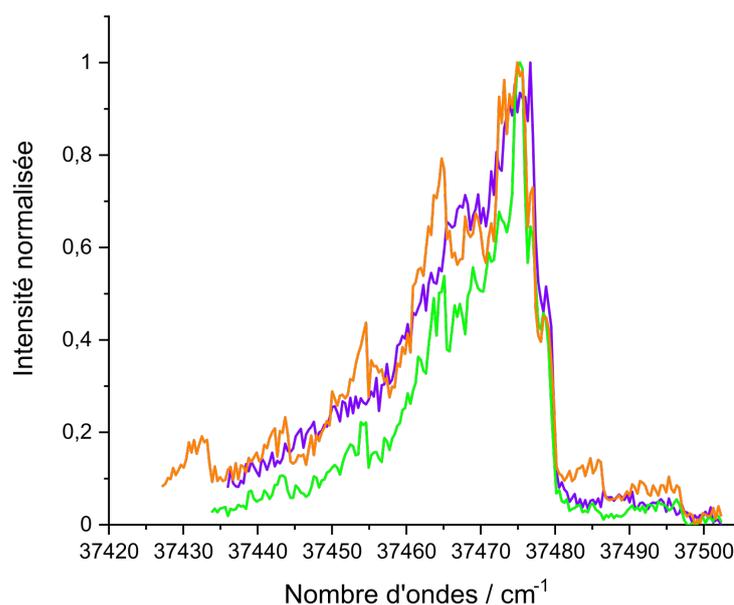


FIGURE 2-4.24 – Spectroscopies IR2P du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$ dans différentes conditions. En orange : spectre pour du toluène dans la vanne de cœur seulement au maximum du profil de jet, en violet : spectre pour du toluène dans la vanne de gaine au maximum du profil de jet et en vert : spectre pour du toluène dans la vanne de cœur avec fonctionnement de la gaine pour un couple (DVL, DVV) = (940, 370).

Il convient néanmoins de relativiser cette amélioration. Bien que le contour rotationnel soit moins large, le spectre n'atteint pas la résolution obtenue avec la V2.0 ou V2.0_g ou encore la V1. L'effet du gaz de gaine semble donc limité par rapport aux améliorations escomptées.

Nous avons observé que l'ajout d'un gaz de gaine pulsé améliore modérément le spectre du toluène en cas de co-détente. Cependant, il reste à déterminer l'effet de cette approche sur un analyte non-volatile tel que la caféine.

2-4.4.3.2 Avec la caféine

Des essais ont également été réalisés avec une impulsion de cœur constituée du mélange ternaire composé de CO_{2sc} ensemencé par la solution s3. De plus, deux gaz de gaine différents ont été testés : He/Ne (7/3) et Ar pur.

On observe toujours une corrélation entre DVL et DVV, cependant aucun changement spectroscopique mesurable par rapport à la version sans gaz de gaine n'est détecté, et ce, peu importe le gaz utilisé. En effet, l'effet de refroidissement observé sur le toluène reste modeste et peut très bien passer inaperçu dans le cas de la caféine, qui possède un spectre plus complexe, intrinsèquement plus large comme observé avec la V2.

En résumé

- La version V2_g montre une amélioration modeste avec le toluène.
- Pour la caféine, l'absence de transition résolue dans le spectre enregistré avec V2 ne permet pas de discerner clairement un effet lié à la co-détente.
- Aucun effet significatif n'est observé avec le changement de la nature du gaz de gaine, ce qui soulève des questions sur l'efficacité du mélange des gaz avant la détente en sortie du canal.

2-4.5 En route vers V3

Suivant les résultats obtenus avec la version V2, plusieurs améliorations peuvent être envisagées. Toutefois, ces propositions s'appuient sur une sérendipité réalisée lors de nos expériences.

2-4.5.1 Un nébuliseur différent

Lors des précédents essais ayant conduit au design du canal présenté à la [sous-section 2-4.3.1](#), un nébuliseur a produit des résultats nettement différents des autres, sans raison apparente. Une vérification plus approfondie a révélé que la pointe de l'aiguille était endommagée, ce qui entraînait un jet non colinéaire au canal, comme le montrent les images de la [figure 2-4.25](#).

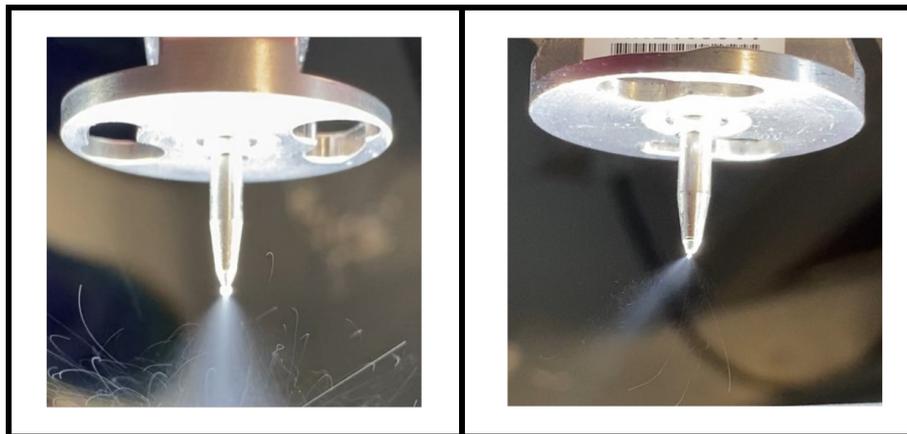


FIGURE 2-4.25 – Jet de CO₂ pur passant de 180 bar à la pression atmosphérique pour les deux types de nébuliseurs utilisés. À gauche : nébuliseur avec l'aiguille droite et à droite : nébuliseur avec l'aiguille courbée.

Dans ce design là, le canal était fixe de longueur 3 cm et de diamètre 1 mm. Pour un mélange ternaire composé de CO_{2sc} ensemencé par la solution s3 et en chauffant le canal à 30 °C, j'ai pu obtenir le profil de jet montré en rose sur la [figure 2-4.26](#).

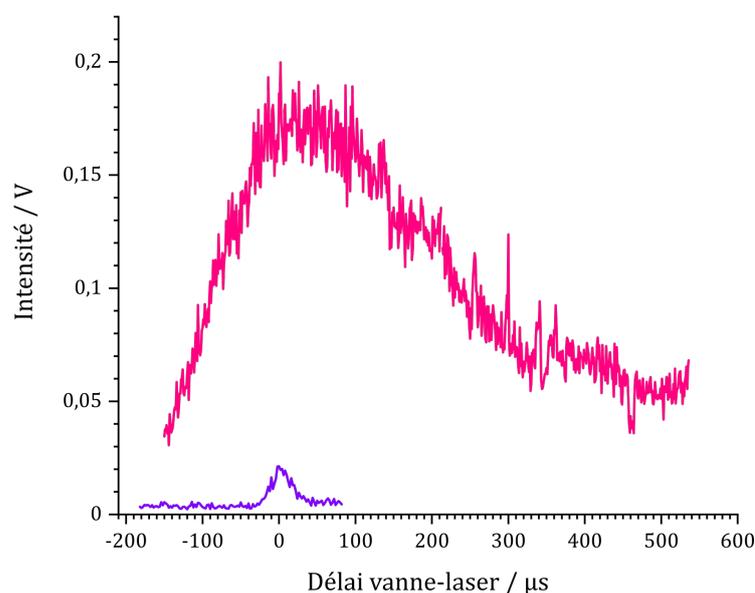


FIGURE 2-4.26 – Profil de jet de la caféine à 35500 cm⁻¹. En rose : pour le nébuliseur courbé à 35 °C et en violet : pour le nébuliseur droit à 30 °C déjà montré à la figure 2-4.17. Pour simplifier la comparaison, l'origine du DVL de chaque courbe a été prise à son maximum.

On peut remarquer que la largeur à mi-hauteur de ce profil, de $350 \pm 2 \mu\text{s}$, est bien plus importante que celle obtenue avec un jet colinéaire au canal. Cette largeur se rapproche davantage de celle obtenue avec la source V2.0, qui était de $196 \pm 2 \mu\text{s}$ avec le toluène. Par comparaison visuelle directe, on observe que l'aire sous la courbe est nettement plus grande avec le nébuliseur endommagé à sa pointe. Ces deux éléments indiquent que les monomères sont présents tout au long de l'impulsion. De plus, l'intensité du signal est significativement plus élevée que dans la configuration colinéaire présentée précédemment.

Ces observations confirment que la caféine est bien présente sous forme d'agrégats à la sortie du nébuliseur, et que ces derniers sont plus efficacement détruits dans le canal. La température de seulement 30 °C est en accord avec la nature des agrégats, principalement constitués de solvant, comme déjà discuté. Cela confirme qu'il est possible d'obtenir une impulsionensemencée de monomères, aussi bien avec la caféine qu'avec le toluène, tout en maintenant une température de 30 °C. Ainsi, ce n'est plus la volatilité de l'analyte qui est déterminante, mais bien celle du solvant, plus facile à vaporiser.

On peut alors supposer que l'angle entre le capillaire de cœur et le canal permet ici de maximiser l'impact avec les parois chaudes du canal. Il est fort probable que les collisions avec les parois participent à une meilleure destruction des agrégats. Ce phénomène est comparable à la vaporisation flash, où la température du thermodésorbteur est inférieure à la température de vaporisation des espèces considérées (GAIE-LEVREL et al., 2011).

Tout ceci nous amène donc à envisager une version 3 de la source, qui reposerait

principalement sur ce mécanisme de vaporisation des agrégats. Nous aborderons cette perspective dans le prochain chapitre.

Bibliographie du chapitre 2-4

- ALEXANDER, M. L., JOHNSON, M. A., LEVINGER, N. E. et LINEBERGER, W. C. (1986). « Photodissociation of Mass-Selected CO₂ Clusters : Evaporation Leading to Magic Numbers in Fragment-Ion Distributions ». *Physical Review Letters* 57.8, p. 976-979. DOI : [10.1103/PhysRevLett.57.976](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.976) (cf. p. 103).
- BAAB, S., LAMANNA, G. et WEIGAND, B. (2018). « Two-phase disintegration of high-pressure retrograde fluid jets at near-critical injection temperature discharged into a subcritical pressure atmosphere ». *International Journal of Multiphase Flow* 107, p. 116-130. DOI : [10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.021](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.04.021) (cf. p. 104).
- BRUTSCHY, B. et HOBZA, P. (2000). « van der Waals Molecules III : Introduction ». *Chemical Reviews* 100.11, p. 3861-3862. DOI : [10.1021/cr990074x](https://doi.org/10.1021/cr990074x) (cf. p. 103).
- CALLAHAN, M. P., GENGLICZKI, Z., SVADLENAK, N., VALDES, H., HOBZA, P. et DE VRIES, M. S. (2008). « Non-standard base pairing and stacked structures in methyl xanthine clusters ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.19, p. 2819. DOI : [10.1039/b719874d](https://doi.org/10.1039/b719874d) (cf. p. 102, 112).
- EBELING, H. et FRANCK, E. U. (1984). « Spectroscopic Determination of Caffeine Solubility in Supercritical Carbon Dioxide ». *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 88.9, p. 862-865. DOI : [10.1002/bbpc.19840880918](https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880918) (cf. p. 102).
- GADKARI, P. V. et BALARAMAN, M. (2015). « Solubility of caffeine from green tea in supercritical CO₂ : a theoretical and empirical approach ». *Journal of Food Science and Technology* 52.12, p. 8004-8013. DOI : [10.1007/s13197-015-1946-5](https://doi.org/10.1007/s13197-015-1946-5) (cf. p. 102).
- GAIE-LEVREL, F., GARCIA, G. A., SCHWELL, M. et NAHON, L. (2011). « VUV state-selected photoionization of thermally-desorbed biomolecules by coupling an aerosol source to an imaging photoelectron/photoion coincidence spectrometer : case of the amino acids tryptophan and phenylalanine ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.15, p. 7024-7036. DOI : [10.1039/C0CP02798G](https://doi.org/10.1039/C0CP02798G) (cf. p. 105, 130).
- GAZÁRKOVÁ, T., PLACHKÁ, K., SVEC, F. et NOVÁKOVÁ, L. (2022). « Current state of supercritical fluid chromatography-mass spectrometry ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 149, p. 116544. DOI : [10.1016/j.trac.2022.116544](https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116544) (cf. p. 103).
- GOATES, S. R., SIN, C. H., SIMONS, J. K., MARKIDES, K. E. et LEE, M. L. (1989). « Supercritical fluid chromatography-supersonic jet spectroscopy : II. Capillary column SFC with a sheath-flow nozzle ». *Journal of Microcolumn Separations* 1.4, p. 207-211. DOI : [10.1002/mcs.1220010409](https://doi.org/10.1002/mcs.1220010409) (cf. p. 123).
- KIM, D., KIM, H. M., YANG, K. Y., KIM, S. K. et KIM, N. J. (2008). « Molecular beam resonant two-photon ionization study of caffeine and its hydrated clusters ». *The Journal of Chemical Physics* 128.13, p. 134310. DOI : [10.1063/1.2844806](https://doi.org/10.1063/1.2844806) (cf. p. 102, 105, 112, 119).
- KIM, D., YANG, K. Y., KIM, H. M., KIM, T.-R., KIM, N. J., SHIN, S. et KIM, S. K. (2017). « Site-dependent effects of methylation on the electronic spectra of jet-cooled methylated xanthine compounds ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.33, p. 22375-22384. DOI : [10.1039/C7CP03380J](https://doi.org/10.1039/C7CP03380J) (cf. p. 113).
- KURCHAT, T., CHAVES, H. et MEIER, G. E. A. (1992). « Complete adiabatic evaporation of highly superheated liquid jets ». *Journal of Fluid Mechanics* 236, p. 43-59. DOI : [10.1017/S0022112092001332](https://doi.org/10.1017/S0022112092001332) (cf. p. 104).
- LI, C., KROHN, J., LIPPE, M. et SIGNORELL, R. (2021). « How volatile components catalyze vapor nucleation ». *Science Advances* 7.3, eabd9954. DOI : [10.1126/sciadv.abd9954](https://doi.org/10.1126/sciadv.abd9954) (cf. p. 103).
- NAGAJYOTHI, S., SWETHA, Y., NEEHARIKA, J., SURESH, P. V. et RAMARAO, N. (2017). « Hyphenated Techniques- A Comprehensive Review ». *International Journal for Advance Research and Development* 2.4 (cf. p. 103).
- SIN, C. H., LINFORD, M. R. et GOATES, S. R. (1992). « Supercritical fluid/supersonic jet spectroscopy with a sheath-flow nozzle ». *Analytical Chemistry* 64.2, p. 233-238. DOI : [10.1021/ac00026a027](https://doi.org/10.1021/ac00026a027) (cf. p. 123).
- SMITH, R. D., FULTON, J. L., PETERSEN, R. C., KOPRIVA, A. J. et WRIGHT, B. W. (1986). « Performance of capillary restrictors in supercritical fluid chromatography ». *Analytical Chemistry* 58.9, p. 2057-2064. DOI : [10.1021/ac00122a028](https://doi.org/10.1021/ac00122a028) (cf. p. 110).

- TANIGUCHI, M. et LINDSEY, J. S. (2024). « Light-scattering in absorption spectra : a literature survey of examples and corrections ». *Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications XV*. Sous la dir. de R. RAGHAVACHARI et M. Y. BEREZIN. San Francisco, United States : SPIE, p. 34. DOI : [10.1117/12.3000407](https://doi.org/10.1117/12.3000407) (cf. p. 102).
- TANNEUR, V. (2006). « Etude d'un contacteur à lit fluidisé en CO₂ sous pression : Application à l'enrobage par le procédé RESS ». These de doctorat. Montpellier 2 (cf. p. 110).

Conclusion et perspectives sur la vaporisation de molécules neutres assistée par CO₂ supercritique

Sommaire

2-5.1 Bilan sur les versions 1 et 2

2-5.2 Perspectives de cette étude

2-5.2.1 Amélioration de la source de vaporisation : vers V3

2-5.2.2 Ajout de la spectroscopie infrarouge

2-5.2.3 Analyse de mélange complexe

Bibliographie du chapitre 2-5

2-5.1 Bilan sur les versions 1 et 2

Cette partie de ma thèse avait pour projet le développement d'une source pulsée destinée à la vaporisation de molécules neutres en utilisant le CO₂ supercritique (CO_{2sc}) comme solvant et fluide porteur. L'objectif principal était de concevoir un dispositif capable de produire un jet pulsé froid adapté à la spectroscopie laser UV et IR résolues en masse et en conformation. Les expérimentations avec la version initiale de la source V1 ont mis en évidence certaines limitations liées à la détente directe du mélange ternaire se trouvant dans des conditions supercritiques, mais aussi des défis techniques posés par des contraintes intrinsèques à l'approche. Ces observations ont conduit à la conception et à la mise en œuvre d'une seconde version améliorée : la source V2. Ce bilan vise à récapituler l'évolution des travaux de V1 à V2, en soulignant les observations réalisées, les améliorations apportées et les conclusions tirées de ces développements.

★ Développement et performances de V1

La V1 a été conçue sur la base d'un principe simple : utiliser le CO_{2sc} comme fluide porteur pour solubiliser puis vaporiser les analytes neutres jusqu'à la zone d'analyse spectroscopique. Le choix du CO_{2sc} s'est imposé en raison de ses propriétés physiques

uniques de solvant à « géométrie variable » en fonction des conditions de pression et de température.

La **chromatographie à phase supercritique - *supercritical fluid chromatography* (SFC)** a été choisie pour générer et contrôler le mélange ternaire, en raison de ses développements instrumentaux récents, permettant notamment d'étudier une large gamme de composés tels que des biomolécules thermolabiles avec un couplage possible avec un spectromètre de masse.

De plus, le CO_{2sc} possède une transition avec peu de contraintes de la phase supercritique à la phase gazeuse, comparé aux solvants liquides classiques. Cela permet, lors de la détente, de générer un jet supersonique froid, essentiel pour les applications spectroscopiques envisagées.

La construction d'un nouveau dispositif qui couple une **SFC** et une vanne pulsée commerciales, le tout intégré à un instrument dédié à la spectroscopie laser (cations/anions résolue en masse et électrons) a été réalisée pour permettre le passage des hautes pressions vers le vide, avec notamment l'utilisation d'un **régulateur de contre-pression (RCP)** contrôlant la pression dans la vanne afin de maintenir des conditions optimales tout au long du processus.

Les expériences avec la source **V1** ont confirmé la faisabilité pour la formation d'un mélange ternaire, son acheminement à une vanne pulsée pour le détendre dans le vide. Le design général a été validé avec des molécules volatiles telles que le toluène. Cette conclusion est tirée de l'analyse temporelle (profil de jet) et spectroscopique (spectre UV) de l'impulsion. L'étude a également mis en évidence la formation d'un aérosol, phénomène déjà décrit dans la littérature. Cet aérosol se compose d'une phase gazeuse contenant des monomères de toluène et d'une phase particulaire formée d'agrégats. Ces agrégats sont composés notamment de toluène + *n*CO₂, détectés par spectrométrie de masse, mais aussi d'agrégats plus gros, incluant notamment des molécules d'éthanol, qui ont été identifiés par spectroscopie de photoélectrons provenant du processus d'**ionisation résonante à deux photons (IR2P)**.

S'en sont ensuivi des tests avec des molécules moins volatiles telles que l'acide phénylacétique qui ont montré que la source utilisée ne permettait pas la formation de monomères froids.

Face aux limitations identifiées avec **V1**, un nouveau design de la source pulsée a été entrepris, aboutissant à la **V2**. Les améliorations apportées ont été guidées par les besoins d'obtenir une impulsion exempte d'agrégats, tout en maintenant la simplicité et l'efficacité du système.

★ De V1 à V2 : de nouvelles performances!

La configuration de la **V2** a été développée pour palier les différents problèmes observés avec la **V1**. Les principales modifications s'inspirent de la source **photo-ionisation à pression atmosphérique - *atmospheric pressure photoionization* (APPI)**, incluant l'ajout d'un nébuliseur pour former l'aérosol et d'un canal pouvant être chauffé afin de détruire la fraction particulaire de l'aérosol permettant d'augmenter la quantité de monomères.

De nouvelles analyses ont été menées pour caractériser les performances de la **V2**. Les résultats obtenus ont montré des améliorations significatives par rapport à **V1**. La

principale amélioration est la destruction des agrégats avec le CO₂, qui sont détruits par la version sans canal (V2.0). La version avec canal chauffé (V2) réussit quant à elle à augmenter considérablement la quantité de monomères de molécules non-volatiles telles que la caféine dans l'impulsion, à des températures tout à fait raisonnables. Un signal significatif est obtenu à moins de 50 °C.

La spectroscopie UV du toluène et de la caféine montre que la V2 présente, en revanche, un refroidissement limité des monomères, ce qui entraîne une résolution spectroscopique insuffisante au regard des attentes concernant ces expériences en phase gazeuse. Toutefois, pour la caféine, les expériences avec la désorption laser indiquent que le CO_{2sc} permet d'obtenir une spectroscopie d'IR2P avec une résolution comparable à celle obtenue avec l'argon avec seulement une pression génératrice de quelques bars. Cela suggère que la pression génératrice est trop faible dans le canal de la V2 pour former une détente supersonique efficace. Pour améliorer le refroidissement dans l'impulsion en aval du canal, l'ajout d'un gaz noble pulsé a été testé, mais sans amélioration significative.

Ainsi, les améliorations apportées ont permis de surmonter les limitations initiales, offrant un dispositif plus performant. Le passage de la V1 à la V2 nous a permis de résoudre largement le problème de la vaporisation d'espèces non-volatiles à basse température avec notamment le nébuliseur courbé.

En conclusion, les travaux réalisés dans cette thèse ont démontré la viabilité et l'efficacité de l'utilisation du CO_{2sc} pour la vaporisation d'une solution contenant des molécules neutres non volatiles. Ce développement ouvre également la voie à l'étude de nouvelles classes de systèmes neutres notoirement thermolabiles, comme les biomolécules. Des ajustements permettront d'améliorer la qualité spectroscopique visée. Ainsi, il subsiste des axes d'amélioration et des défis à relever, qui seront abordés dans les perspectives.

2-5.2 Perspectives de cette étude

Les perspectives de ce travail concernent plusieurs points : l'amélioration de la source de vaporisation, l'extension du domaine spectral et le changement de système à étudier.

2-5.2.1 Amélioration de la source de vaporisation : vers V3

Comme nous avons déjà commencé à en discuter, l'objectif est d'évoluer vers une version 3 (V3) de la source. Les améliorations attendues dans cette nouvelle version sont doubles :

- Optimiser la formation des monomères de molécules non-volatiles,
- Améliorer le refroidissement.

★ Optimiser la formation des monomères

Le premier point repose sur une découverte fortuite. Comme déjà expliqué, nous avons observé, à l'aide d'un nébuliseur à pointe courbée, qu'un impact accru avec le canal permettait d'augmenter significativement le signal du monomère de caféine.

Suite à cette observation, il paraît intéressant de concevoir une nouvelle version qui optimise cet impact. Pour ce faire, il est crucial de connaître et de contrôler l'angle entre l'impulsion en sortie de capillaire et le canal. L'idée est donc de s'affranchir du nébuliseur, en ne conservant que le capillaire central. Cela permettra de contrôler l'angle d'impact et d'améliorer le vidage des différents volumes.

Avec ce nouveau système, une étude pourra être menée en fonction de l'angle et de la température pour observer les changements liés à ces paramètres et déterminer l'optimum pour la vaporisation des molécules non-volatiles neutres. Cette flexibilité permet à la V3 de s'adapter en fonction de l'échantillon étudié. Par exemple, pour une molécule thermolabile, l'angle et la température pourront être ajustés afin d'éviter sa dégradation.

Dans cette version sans nébuliseur commercial, la taille du canal pourra être réduite, ce qui permettra de diminuer les volumes à évacuer et d'améliorer le refroidissement dans la détente en aval du canal.

★ Amélioration du refroidissement

Le second point peut être abordé de deux manières :

1. En obtenant une pression génératrice plus élevée à la sortie du canal, la V3 pourrait suffire à répondre aux besoins. Sinon, des études s'appuyant sur des simulations numériques pourraient être envisagées pour mieux comprendre les différentes détente et les champs de pression résultants.
2. En optimisant la co-détente entre l'impulsion provenant de la détente du mélange ternaire de la source et celle d'un gaz noble provenant d'une autre détente. Pour cela, un autre capillaire pourrait être ajouté dans le canal afin de réaliser les deux détente simultanément, comme nous l'avons déjà fait, mais sans utiliser de gaine comme dans le cas du nébuliseur commercial. Plusieurs configurations peuvent être envisagées, permettant de décaler spatialement les deux détente initiales et de les orienter différemment.

2-5.2.2 Ajout de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR2P seule ne suffit pas à déterminer la conformation des espèces neutres. Pour obtenir des informations structurales, la spectroscopie IR, sensible aux détails structuraux, s'avère être l'outil de choix. Cela permet notamment de réaliser de la spectroscopie de double résonance IR-UV (RIJS et OOMENS, 2015). Cette technique est idéale pour étudier les vibrations des conformères sélectionnés par UV. Cela est rendu possible grâce à l'ajout d'un laser IR accordable couvrant une large gamme de longueurs d'onde, allant de l'IR moyen (2000 à 4800 cm⁻¹) à l'IR lointain (1200 à 2100 cm⁻¹). Cela permet l'étude d'une vaste gamme de modes de vibrations de groupes fonctionnels tels que les élongations et pliages N-H, l'élongation C=O, les élongations et pliages O-H, et bien d'autres.

Cette technique pourrait être particulièrement utile pour étudier les différentes conformations possibles en phase gazeuse de nouvelles classes de molécules neutres, notamment celles qui n'ont pas pu être vaporisées avec les techniques existantes. Elle pourrait également être utilisée pour analyser des mélanges complexes, ce que nous aborde-

rons plus en détail par la suite. Enfin, il serait intéressant d'examiner si cette nouvelle technique de vaporisation modifie la population des différents conformères au sein du jet par rapport à d'autres techniques utilisées pour la vaporisation de molécules neutres.

2-5.2.3 Analyse de mélange complexe

L'un des objectifs de cette nouvelle source de vaporisation est également l'analyse de mélanges complexes. L'idée est que la SFC réalise la séparation du mélange complexe, puis que l'analyse spectroscopique de chacun des composés soit effectuée. En effet, la SFC couplée à la spectrométrie de masse (SFC-SM) et, plus généralement, le couplage entre la chromatographie et la spectrométrie de masse (SM) ne suffit pas toujours à identifier les ions isobariques et/ou isomériques (JIANG et al., 2017; HOFSTETTER et al., 2018; CUTILLAS et al., 2021).

Dans le cas des ions, la spectroscopie photodissociation infrarouge - *infrared photon dissociation* (IRPD) a déjà démontré son utilité pour l'analyse d'espèces isobariques et/ou isomériques (HEINE et al., 2013; CISMESIA et al., 2018; CARLO et PATRICK, 2022). Notamment, SCHINDLER et al. (2018) propose une nouvelle stratégie analytique multidimensionnelle pour le séquençage des glucides, combinant la chromatographie liquide (CL), la SM, et la spectroscopie dissociation multiphotonique infrarouge - *infrared multiphoton dissociation* (IRMPD). Cette méthode permet une identification rapide d'isomères pour les analyses dites « omiques ».

Il est également pertinent de connaître la spectroscopie de molécules neutres dans des mélanges complexes, ce qui renforce l'intérêt de la technique proposée ici. L'utilisation du couplage IR-UV permettrait d'identifier des composés isobariques et/ou isomériques, ainsi que des conformères, comme cela a déjà été démontré par DIAN et al., 2002. Par ailleurs, les techniques d'ionisation ne permettent pas d'étudier efficacement toutes les molécules. Ces nouvelles approches continuent donc de recourir à des sources de vaporisation variées et adaptées aux classes de molécules ciblées.

Dans ce contexte, il apparaît pertinent d'injecter un mélange complexe et de le séparer avec une colonne chromatographique grâce à la SFC. Puis d'installer en sortie de la SFC une vanne commutable et pilotable permettant d'alimenter sélectivement le réservoir à un temps d'élution désiré. De plus, la vanne pilotée permettrait pour un mélange continué de n analyte de reconstituer un mélange ternaire CO_2 -solvant-analyte(i) dans le réservoir de la vanne qui produit la détente, afin d'étudier séparément cet analyte(i). Une preuve de concept pourrait être envisagée avec un mélange de systèmes modèles dans un premier temps.

Bibliographie du chapitre 2-5

- CARLO, M. J. et PATRICK, A. L. (2022). « Infrared multiple photon dissociation (IRMPD) spectroscopy and its potential for the clinical laboratory ». *Journal of Mass Spectrometry and Advances in the Clinical Lab* 23, p. 14-25. DOI : [10.1016/j.jmsac.2021.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jmsac.2021.12.004) (cf. p. 139).
- CISMESIA, A. P., BELL, M. R., TESLER, L. F., ALVES, M. et POLFER, N. C. (2018). « Infrared ion spectroscopy : an analytical tool for the study of metabolites ». *Analyst* 143.7, p. 1615-1623. DOI : [10.1039/C8AN00087E](https://doi.org/10.1039/C8AN00087E) (cf. p. 139).
- CUTILLAS, V., FERRER, C. et R. FERNÁNDEZ-ALBA, A. (2021). « Liquid chromatography versus supercritical fluid chromatography coupled to mass spectrometry : a comparative study of performance for multiresidue analysis of pesticides ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 413.23, p. 5849-5857. DOI : [10.1007/s00216-021-03565-4](https://doi.org/10.1007/s00216-021-03565-4) (cf. p. 139).
- DIAN, B. C., LONGARTE, A. et ZWIER, T. S. (2002). « Conformational Dynamics in a Dipeptide After Single-Mode Vibrational Excitation ». *Science* 296.5577, p. 2369-2373. DOI : [10.1126/science.1071563](https://doi.org/10.1126/science.1071563) (cf. p. 139).
- HEINE, N., FAGIANI, M. R., ROSSI, M., WENDE, T., BERDEN, G., BLUM, V. et ASMIS, K. R. (2013). « Isomer-Selective Detection of Hydrogen-Bond Vibrations in the Protonated Water Hexamer ». *Journal of the American Chemical Society* 135.22, p. 8266-8273. DOI : [10.1021/ja401359t](https://doi.org/10.1021/ja401359t) (cf. p. 139).
- HOFSTETTER, R., FASSAUER, G. M. et LINK, A. (2018). « Supercritical fluid extraction (SFE) of ketamine metabolites from dried urine and on-line quantification by supercritical fluid chromatography and single mass detection (on-line SFE-SFC-MS) ». *Journal of Chromatography B* 1076, p. 77-83. DOI : [10.1016/j.jchromb.2018.01.024](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.01.024) (cf. p. 139).
- JIANG, Z.-J., CAO, X.-L., LI, H., ZHANG, C., ABD EL-ATY, A. M., JIN, F., SHAO, H., JIN, M.-J., WANG, S.-S., SHE, Y.-X. et WANG, J. (2017). « Fast determination of alkylphenol ethoxylates in leafy vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high performance supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1525, p. 161-172. DOI : [10.1016/j.chroma.2017.10.035](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.035) (cf. p. 139).
- RIJS, A. M. et OOMENS, J. (2015). « IR Spectroscopic Techniques to Study Isolated Biomolecules ». *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*. Sous la dir. d'A. M. RIJS et J. OOMENS. Cham : Springer International Publishing, p. 1-42. DOI : [10.1007/128_2014_621](https://doi.org/10.1007/128_2014_621) (cf. p. 138).
- SCHINDLER, B., LALOY-BORGNA, G., BARNES, L., ALLOUCHE, A.-R., BOJU, E., DUGAS, V., DEMESMAY, C. et COMPAGNON, I. (2018). « Online Separation and Identification of Isomers Using Infrared Multiple Photon Dissociation Ion Spectroscopy Coupled to Liquid Chromatography : Application to the Analysis of Disaccharides Regio-Isomers and Monosaccharide Anomers ». *Analytical Chemistry* 90.20, p. 11741-11745. DOI : [10.1021/acs.analchem.8b02801](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02801) (cf. p. 139).

Introduction sur l'étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium

Sommaire

3-1.1 Paires d'ions : de la notion à la définition

3-1.1.1 Mise en évidence expérimentale

3-1.1.2 Évolution historique de l'appariement ionique

3-1.2 Étude de l'appariement ionique en solution

3-1.2.1 Théorie de Collins : les ions kosmotropes et chaotropes

3-1.2.2 Apport des analyses spectroscopiques de l'appariement ionique en solution

3-1.3 Étude de l'appariement ionique en phase gaz

3-1.3.1 Analyses spectroscopiques des paires d'ions isolées

3-1.3.2 Cas particuliers de la microsolvatation de paires d'ions

Bibliographie du chapitre 3-1

Les paires d'ions, entités supramoléculaires formées par l'association d'ions de charges opposées, se rencontrent dans divers domaines d'intérêt scientifiques. Qu'ils soient présents en solution formant des électrolytes comme l'eau de mer, les aérosols, ou au sein des organismes vivants, ces structures influencent de manière significative les propriétés des milieux dans lesquels elles se forment (MARCUS, 2015).

En chimie, les paires d'ions jouent un rôle crucial dans les réactions en facilitant la rencontre des réactifs, en agissant comme intermédiaires réactionnels (LI et al., 2015) ou en servant de catalyseurs (IRIBARREN et al., 2024). À haute concentration, elles se manifestent sous forme de liquides ioniques (KIRCHNER et al., 2015), couramment utilisés en électrochimie. De plus, ces paires sont au cœur du stockage d'énergie, notamment dans les batteries, devenant ainsi indispensables à notre quotidien (COLBIN et al., 2024). Elles sont également très utiles en chimie analytique et extractive, étant utilisées dans la chromatographie échangeuse d'ions ainsi que dans la chromatographie à paire d'ions (CUMMINS et al., 2017; CECCHI, 2008). Leur influence ne se limite pas à la

chimie mais s'étend notamment aux environnements biologiques. Les paires d'ions interviennent dans la structure des protéines (BARLOW et THORNTON, 1983; BATCHELOR et al., 2019) et dans des fonctions biologiques telles que la signalisation cellulaire, par le biais d'interactions entre cations et phospholipides (MELCROVÁ et al., 2016), ou encore au niveau des canaux ioniques transmembranaires (KÖPFER et al., 2014; EL GHALEB et al., 2021).

Dans ces différents contextes, la nature des appariements ioniques, que nous aborderons plus en détail par la suite, est intrinsèquement liée aux propriétés des paires d'ions. Ces dernières posent des défis en termes de caractérisation structurale, notamment parce que plusieurs types d'appariements ioniques peuvent coexister en solution. De plus, les paires d'ions sont souvent des entités transitoires, ce qui complique leur observation directe (MARCUS et HEFTER, 2006). Les approches privilégiées ont principalement exploré des études en solution et des simulations de dynamique moléculaire, qu'elles soient classiques ou *ab initio* (JUNGWIRTH, 2014). Cependant, des approches innovantes ont permis de faire un lien entre l'étude des paires d'ions en phase gazeuse et celles en solution (HABKA et al., 2019). De même, les expériences de microsolvatation ont permis également d'examiner l'interaction de ces paires d'ions avec quelques molécules de solvant, souvent de l'eau, ouvrant ainsi la voie au suivi pas à pas de la dissociation ionique (JOHNSON et al., 2014; DONON et al., 2022).

L'ensemble des travaux sur la microsolvatation de paires d'ions présentés dans ma thèse s'inscrit dans la continuité de ceux initiés par la thèse de DONON (2020), qui portait en particulier sur l'étude des paires d'ions isolées et en solution.

3-1.1 Paires d'ions : de la notion à la définition

3-1.1.1 Mise en évidence expérimentale

Une façon simple et directe de connaître la concentration en ions d'une solution contenant des électrolytes est de mesurer sa conductivité électrique. À basse concentration, la loi de Kohlrausch (1874) peut être appliquée indiquant que la conductivité, σ , est directement proportionnelle à la concentration en électrolyte, exprimée par l'équation suivante pour un électrolyte :

$$\sigma = \Lambda^\circ \times C \quad (3-1.1)$$

où Λ° désigne la conductivité molaire de l'électrolyte dans le cas d'une solution infiniment diluée et C sa concentration. Pour un électrolyte simple et pur, on a $\Lambda^\circ = \Lambda_+ + \Lambda_-$ où Λ_+ et Λ_- sont respectivement les conductivités ioniques équivalentes du cation et de l'anion. La relation de Kohlrausch n'est valable que lorsque les ions se déplacent indépendamment les uns par rapport aux autres, donc dans le cas d'une solution diluée.

En effet, comme l'illustre la [figure 3-1.2](#), pour des solutions d'acétate de sodium à différentes concentrations, la loi de Kohlrausch reste valide à faibles concentrations.

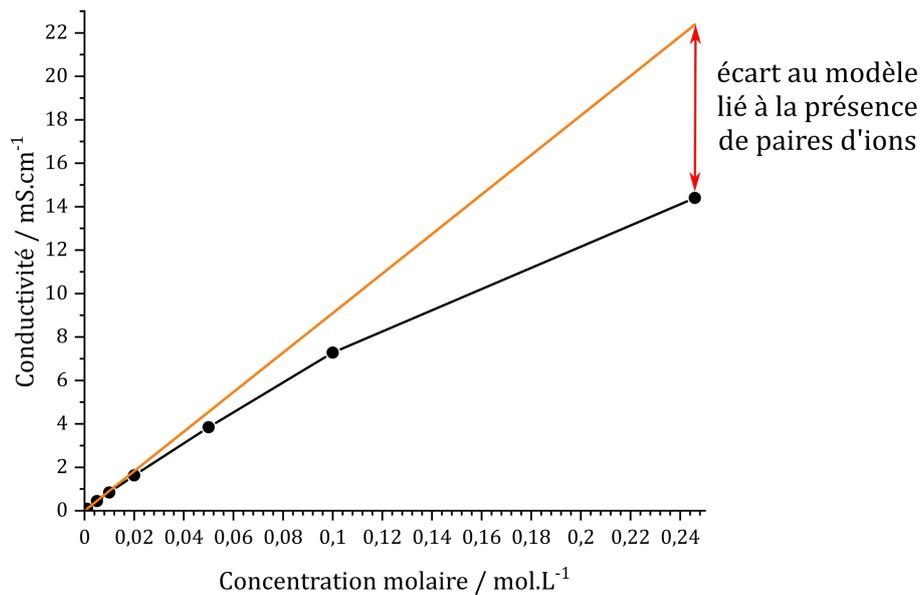


FIGURE 3-1.1 – Graphique montrant la variation de la conductivité en fonction de la concentration pour une solution d'acétate de sodium. En noire : courbe expérimentale et en orange : courbe d'après la loi de Kohlrausch. D'après les données de HAYNES (2016).

Cependant, à partir d'environ $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la conductivité cesse de varier proportionnellement à la concentration et devient inférieure aux prévisions de la loi de Kohlrausch. Ce modèle repose sur des déplacements indépendants des ions les uns par rapport aux autres. Or, l'expérience montre une conductivité plus faible qu'attendue, suggérant que cette indépendance est remise en cause, entraînant une diminution de la concentration en espèces chargées effectivement indépendantes et donc de la conductivité. Cela implique des interactions entre ions positifs et négatifs, formant ainsi ce que l'on nomme des paires d'ions.

À partir de ces observations et dans le but d'établir une relation entre les mesures macroscopiques et les propriétés microscopiques des ions, Debye et Hückel ont publié en 1923 une expression permettant de lier les interactions ioniques à la conductivité des solutions électrolytiques diluées (DEBYE, 1923). Avec les corrections apportées par Onsager en 1927 (ONSAGER, 1927), la relation finale est connue comme la théorie de Debye-Hückel-Onsager. Elle permet de décrire la conductivité molaire Λ d'un électrolyte symétrique (avec des charges égales sur le cation et l'anion) de manière plus précise, car cette formule n'est plus une fonction linéaire de la concentration C de l'électrolyte :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ) \times \sqrt{C} \quad (3-1.2)$$

Partant de ce constat, il devient évident qu'un électrolyte ne peut être simplement considéré comme une solution composée uniquement d'ions libres. En réalité, les ions s'apparient entre eux au sein de cette solution. Mais peut-on considérer seulement des

paires d'ions où les ions sont en contact? Pour répondre à cette question, nous allons brièvement retracer l'évolution historique des concepts liés à l'appariement ionique.

3-1.1.2 Évolution historique de l'appariement ionique

Ce que l'on entend aujourd'hui par « appariement ionique » n'a pas toujours été aussi clair. En effet, la vision classique de la fin du 19^{ème} siècle était qu'en solution, il n'existait que deux types d'entités : soit une paire d'ions associée (contact direct entre les deux ions), soit deux ions libres en solution. Selon cette perspective, l'appariement ionique était vu comme une réaction chimique définie par sa constante thermodynamique d'équilibre, K_{ass} , obéissant à la loi d'action de masse, comme illustré par la figure **figure 3-1.2**. On comprend aisément que cette vision simpliste ne permet pas de décrire toutes les configurations possibles, en particulier celles où deux ions se trouvent à proximité sans être en contact direct. C'est le cas lorsque deux ions sont séparés par des molécules de solvant, mais restent à une distance trop faible pour que les charges ne soient pas totalement écrantées, entraînant ainsi une interaction. Dans cette situation, les ions forment une paire d'ions sans contact direct.

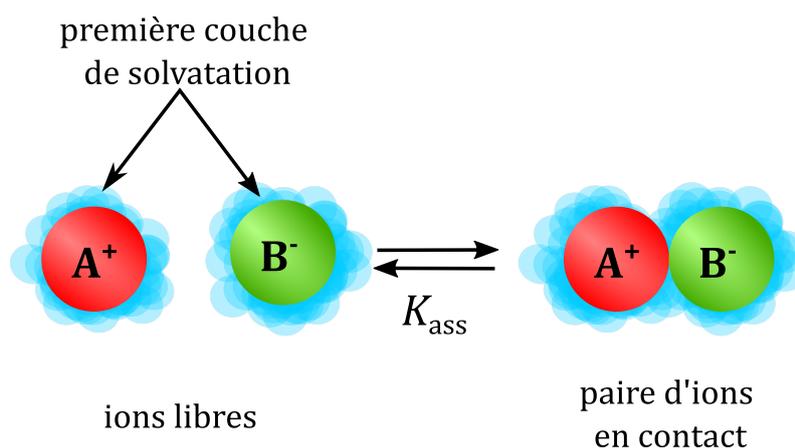


FIGURE 3-1.2 – Schéma illustrant l'équilibre entre les ions libres et les ions appariés en solution aqueuse.

Cette vision de l'équilibre chimique, illustrée par la **figure 3-1.2**, a été introduite par ARRHENIUS (1887), qui reconnaissait que les électrolytes étaient largement dissociés en solution, mais que cette dissociation n'était pas nécessairement complète à des concentrations élevées d'électrolytes. Cette vision a été totalement oubliée dans la théorie de l'attraction ionique de Debye-Hückel-Onsager. Cette théorie, fondée sur l'idée de particules chargées évoluant dans un milieu diélectrique, a été largement appliquée pour expliquer le comportement des solutions électrolytiques diluées. Elle clarifie notamment la variation de la conductivité molaire et du potentiel électrochimique en fonction de la concentration en électrolyte. En considérant ces solutions comme un ensemble d'ions complètement dissociés, influencés par des interactions coulombiennes à longue portée, ce modèle a presque entièrement supplanté le concept d'appariement ionique. Pourtant, en l'absence de théories solides capables de rendre compte des résultats expérimentaux

sans l'usage des paramètres empiriques A et B dans l'équation 3-1.2 et avec l'accumulation de preuves directes démontrant l'existence de paires d'ions, le concept d'appariement ionique est resté pertinent.

En 1926, Bjerrum reprend le concept d'appariement ionique et l'applique aux électrolytes forts (qui se dissocient totalement dans l'eau), en postulant que les ions de charges opposées, même s'ils ne sont pas en contact direct, peuvent encore être considérés comme associés (BJERRUM, 1926). Il a proposé une équation reliant la constante diélectrique, ϵ , du solvant, considéré comme un continuum, à une distance, d , servant de seuil pour déterminer quand deux ions doivent être considérés comme associés. En comparant l'énergie électrostatique entre deux ions à l'énergie thermique en solution, Bjerrum a déterminé la probabilité pour un ion i de charge z_i de se trouver à une distance donnée r d'un ion j de charge z_j . Si les ions sont de signes opposés, cette probabilité présente un minimum à la distance d dont l'expression est :

$$d = \frac{z_i z_j e^2}{2\epsilon k_B T} \quad (3-1.3)$$

où ϵ est la constante diélectrique du solvant, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Bjerrum suggère que toutes les paires d'ions de charges opposées situées à une distance r telle que $a \leq r \leq d$ doivent être considérées comme associées, tandis que celles situées à des distances plus grandes sont considérées comme libres. Ici, a représente la distance de rapprochement maximal des ions, supposés sphériques, sans inter-pénétration possible. Les ions libres, quant à eux, participent à l'atmosphère ionique et contribuent aux effets électrostatiques décrits par la théorie étendue de Debye-Hückel (MARCUS, 2015).

Par la suite, GRUNWALD (1954), SADEK et FUOSS (1954) et WINSTEIN et al. (1954) ont mis en évidence, par différentes méthodes expérimentales, la présence de paires d'ions séparées par une ou deux molécules de solvant dans les solutions. Cela montre que les modèles se limitant aux ions en contact direct ne suffisent pas à expliquer les phénomènes observés. Malgré ces observations et la théorie de Bjerrum, DENISON et RAMSEY (1955), GILKERSON (1956) et FUOSS (1958) ont continué à utiliser des théories ne prenant en compte que des paires d'ions en contact.

Finalement, EIGEN et TAMM (1962a) et EIGEN et TAMM (1962b) ont, sur la base d'expériences de relaxation ultrasonique, suggéré un mécanisme en plusieurs étapes de l'appariement ionique partant de l'ion libre vers le contact entre les deux ions, complétant ainsi le schéma de la figure 3-1.2. Ils proposent alors que l'association ionique entre en concurrence avec la solvataion des ions et, dans certains cas, un ion de charge opposée peut remplacer une partie du solvant dans la couche de solvataion d'un ion donné. Selon leur proposition, les ions solvatés libres en solution forment d'abord, dans une réaction essentiellement contrôlée par la diffusion, un complexe dit de « sphère extérieure », ou *paire d'ions séparée par le solvant - solvent-separated ion pairs (SSIP)*, où les deux ions conservent leur couche de solvataion. Ensuite, dans des étapes beaucoup plus lentes, les

molécules de solvant sont éliminées, formant successivement une **paire d'ions à solvant partagé - solvent-shared ion pair (SIP)** où une partie de la première couche de solvation des ions est partagée, puis une **paire d'ions de contact - contact ion pair (CIP)** où l'anion et le cation sont en contact direct (MARCUS et HEFTER, 2006; BUCHNER, 2008; MARCUS, 2015).

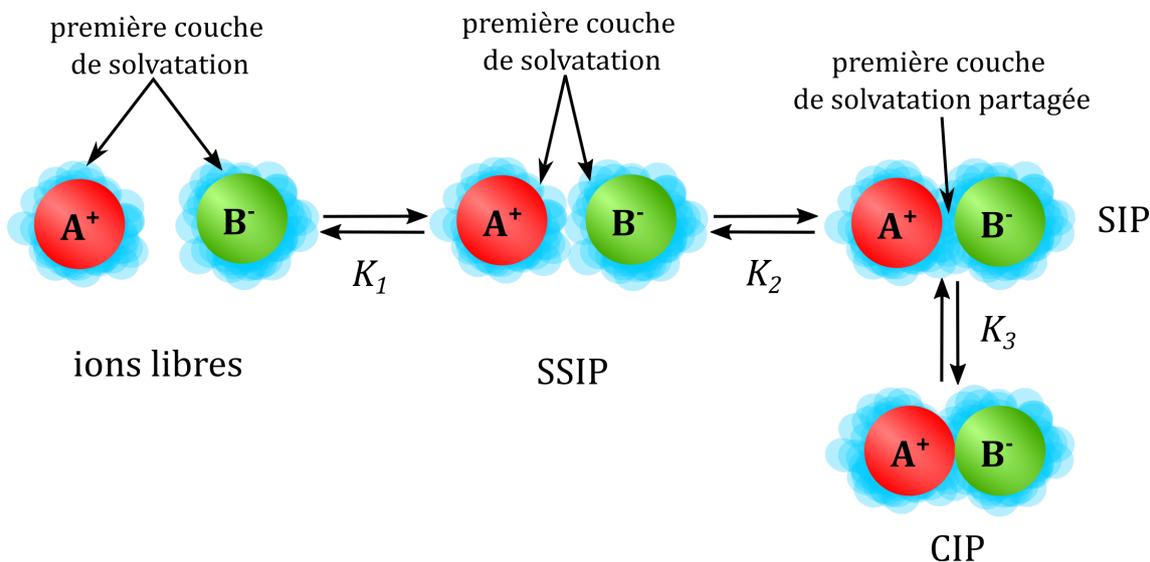


FIGURE 3-1.3 – Schéma des différents types de paires en équilibre dans le cadre d'un appariement d'ions en solution. Inspiré de BUCHNER (2008)

Chacune des trois étapes est caractérisée par une constante d'équilibre. Il est intéressant de noter qu'il est possible d'établir une expression pour la constante de dissociation, K_{ass} , définie sur la figure 3-1.2, en fonction des autres constantes thermodynamique d'équilibre, définies sur la figure 3-1.3. Ainsi, K_{ass} a pour expression : $K_{\text{ass}} = K_1 + K_1K_2 + K_1K_2K_3$. Expérimentalement, des techniques comme la potentiométrie ou la conductimétrie ne permettent d'accéder qu'à K_{ass} ou K_1 , tandis que des techniques comme la **spectroscopie par relaxation diélectrique - dielectric relaxation spectroscopy (DRS)** permettent de mesurer l'ensemble de ces constantes (MARCUS, 2015).

Comme l'explique BUCHNER (2008), toutes les étapes du mécanisme de la figure 3-1.3 n'existent pas pour tous les systèmes et dépendent de la concentration en sel ainsi que de l'équilibre entre les interactions ion-ion, ion-solvant et solvant-solvant. L'électrolyte peut être constitué uniquement d'ions libres ou donner immédiatement des SIP (EBERSPÄCHER et al., 2006), voire des CIP (BUCHNER et al., 2002). Enfin, comme l'explique MARCUS et HEFTER (2006), les échelles de temps de la solvation, correspondant au réarrangement du solvant, sont généralement de l'ordre de 10 à 100 ps. Pour que celles-ci soient considérées comme des entités distinctes dans les solutions électrolytiques, elles doivent avoir une durée de vie suffisamment longue pour être reconnaissables cinétiquement. Bien qu'aucune durée de vie précise ne soit établie, des estimations basées sur les constantes de dissociation indiquent des durées d'au moins 1 ns pour des solutions aqueuses d'oxalate de sodium à température ambiante (BUCHNER et al., 2003). De manière générale, pour des solutions concentrées ($> 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), les paires d'ions sont considérées

comme largement majoritaires par rapport aux ions libres (MARCUS, 2009).

La présence de paires d'ions dans des solutions plus diluées ne doit pas être sous-estimée, comme l'ont démontré plusieurs études (VEGT et al., 2016; DONON et al., 2021). De plus, l'appariement des ions étant lié à un ensemble d'équilibres chimiques, la distribution des différents types d'appariement dépend de divers facteurs expérimentaux tels que la température, la concentration en ions, la nature des ions et le solvant. Les paramètres considérés par Bjerrum dans l'équation 3-1.3 sont donc tout à fait pertinents. Néanmoins, la réalité est beaucoup plus complexe avec la présence de plusieurs équilibres, et une grande dépendance du type de paires d'ions en fonction de la nature des ions et du solvant. Cela nécessite alors une approche microscopique de cette interaction. Il devient alors nécessaire de décrire les ions au-delà de leur charge et leur concentration mais aussi en considérant le solvant au-delà de sa permittivité.

Nous venons de voir que le type d'appariement ionique ne se limite pas aux paires d'ions de contact, mais peut être caractérisé par un ensemble de réactions chimiques. Nous allons maintenant discuter d'une façon de prédire le type d'appariement ionique en fonction des ions considérés suivant une vision microscopique de la notion de paire d'ions. Nous donnerons également un aperçu des études spectroscopiques actuelles réalisées sur des solutions électrolytiques pour étudier l'appariement des ions en solution à l'échelle macroscopique pouvant amener à des considérations microscopiques.

3-1.2 Étude de l'appariement ionique en solution

3-1.2.1 Théorie de Collins : les ions kosmotropes et chaotropes

On ne considère ici que des solutions aqueuses. Ainsi, lors de la solvatation des ions dans l'eau, ceux-ci peuvent être classés en deux catégories : les kosmotropes et les chaotropes, également appelés respectivement par MARCUS (2009) « créateurs d'ordre » et « destructeurs d'ordre », en fonction de leur influence sur le réseau de liaisons hydrogène de l'eau. Ainsi, comme l'explique KONDOH et al. (2014), les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont davantage rompues à proximité immédiate des kosmotropes que des chaotropes. Ces deux termes, désormais utilisés en chimie des solutions aqueuses, proviennent des observations sur les protéines réalisées par HOFMEISTER (1888). Dans ce contexte, il qualifiait d'ions kosmotropes ceux qui stabilisaient les protéines et les membranes et d'ions chaotropes ceux qui les déstabilisaient. Cette série est présentée sur la figure 3-1.4.

Comme l'expliquent IWAHARA et al. (2015), dans le cadre de la chimie des solutions aqueuses, ces deux catégories d'ions proviennent initialement des observations de JONES et DOLE (1929) sur les modifications de la viscosité de l'électrolyte en fonction du type d'ions solvatés et possèdent les caractéristiques suivantes :

- Kosmotropes : ces ions, souvent petits et à haute densité de charge, donc peu polarisables, induisent un fort ordonnancement électrostatique des molécules d'eau avoisinantes.
- Chaotropes : ces ions, généralement plus grands et à faible densité de charge, donc très polarisables, interagissent faiblement avec l'eau.

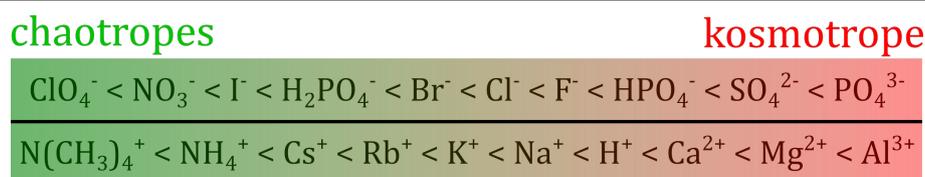


FIGURE 3-1.4 – Série de Hofmeister. Inspirée de [Water Structure and Science - Martin Chaplin](#).

Comme l'explique MARCUS (2009), l'entropie molaire standard d'hydratation des ions est particulièrement pertinente pour quantifier les effets des ions sur la structure de l'eau. En effet, au regard des deux définitions que nous venons de donner, les ions kosmotropes (ions structurants) entraînant une structuration plus ordonnée des molécules d'eau auront une valeur d'entropie négative, tandis que les ions chaotropes (ions destructeurs), qui diminuent la structure de l'eau, auront une valeur positive.

Cette classification, pour la chimie des solutions aqueuses, a d'ailleurs pu être vérifiée récemment, tant expérimentalement que théoriquement (BRINI et al., 2017 ; GREGORY et al., 2022).

À partir de cette classification des ions en solution, COLLINS (1997) propose une règle empirique, appelée « law of matching water affinities », concernant l'appariement des ions en solution. Cette règle fournit un cadre systématique pour interpréter les interactions ion-ion, en privilégiant une approche microscopique plutôt qu'une approche macroscopique, comme l'avaient fait JONES et DOLE (1929).

Collins a déduit ses règles d'appariement cation-anion en observant le diagramme en volcan, illustré à la [figure 3-1.5](#). Ce diagramme met en relation l'enthalpie standard de dissolution d'un sel cristallin à dilution infinie avec la différence entre les enthalpies d'hydratation de l'anion et du cation gazeux correspondants. Il affirme alors que : « les cations et les anions forment des paires d'ions stables si leurs enthalpies d'hydratation respectives (considérées comme une mesure des "affinités pour l'eau") sont similaires ». Autrement dit, plus la différence entre les enthalpies d'hydratation de l'anion et du cation est faible, plus la tendance des ions à former une paire d'ions de contact est élevée.

Il en déduit que l'appariement ionique kosmotrope – kosmotrope et chaotrope – chaotrope est plutôt de type CIP. Cela peut s'expliquer, dans le cas des paires d'ions kosmotrope – kosmotrope, par le fait que leur interaction ionique directe est plus forte que les interactions entre l'eau et chaque ion kosmotrope. De même, les paires d'ions chaotrope – chaotrope privilégient ce type d'appariement, car les molécules d'eau libérées par le contact entre les deux ions créent des interactions eau-eau supplémentaires, plus stables que les interactions eau-chaotrope. En revanche, l'appariement ionique kosmotrope – chaotrope est plutôt de type SIP, car les interactions eau-eau et eau - chaotrope sont plus faibles que les interactions eau - kosmotrope.

La validité de cette loi empirique a été confirmée par plusieurs études théoriques (BRINI et al., 2017) avec notamment plusieurs études sur les paires d'ions halogénures alcalins (FENNELL et al., 2009 ; LUND et al., 2010 ; DUIGNAN et al., 2014 ; SMIAŁEK, 2020).

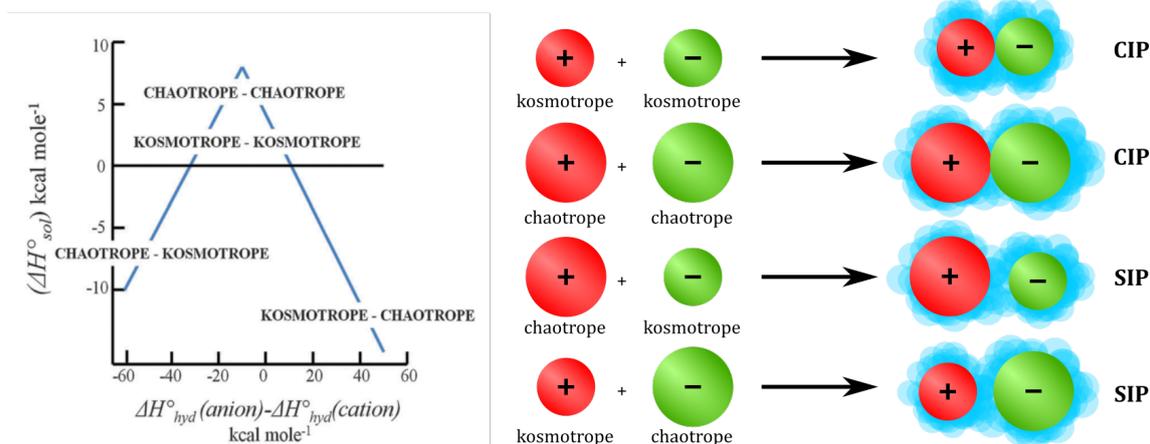


FIGURE 3-1.5 – Diagramme en volcan et schémas illustrant la règle : « law of matching water affinities ». Adaptée de SALIS et NINHAM (2014)

3-1.2.2 Apport des analyses spectroscopiques de l'appariement ionique en solution

L'étude des paires d'ions en solution est un domaine clé de la chimie des électrolytes, exploré par diverses méthodes. Les premières recherches, notamment en conductimétrie, ont mis en évidence ces paires d'ions à travers les écarts de linéarité dans l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration ionique, comme observé sur la [figure 3-1.2](#) à la page 144. Cependant, cette technique ne permet pas de distinguer précisément la proportion et le type de paires d'ions qui influencent la conductivité. D'autres méthodes, telles que la potentiométrie (MONK et KING, 1961 ; JONES, 1967), les mesures de solubilité (PITZER, 1991) et l'analyse de la viscosité (JONES et DOLE, 1929), fournissent des informations sur les effets macroscopiques de l'appariement d'ions. Néanmoins, ces techniques ne parviennent pas à isoler les signaux des différentes paires d'ions, ce qui limite leur capacité à caractériser les différents types d'appariement (MARCUS et HEFTER, 2006 ; VEGT et al., 2016). De plus, la connaissance de la distribution en paires d'ions repose, pour toutes ces techniques, sur un modèle. L'enjeu des études spectroscopiques est donc de parvenir à résoudre spectralement les différentes contributions de cette distribution.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la relaxation ultrasonique (EIGEN et TAMM, 1962a ; EIGEN et TAMM, 1962b ; BONSEN et al., 1978 ; KAAATZE et al., 2000) a été la première technique spectroscopique capable de différencier les différents types d'appariement ionique en solution. Cependant, cette technique ne fournit que le nombre d'équilibres sans fournir d'informations sur les espèces formées et leurs constantes d'équilibres (BUCHNER, 2008).

La DRS, comme nous l'avons déjà mentionné, s'est révélée efficace pour distinguer les différents types d'appariement ionique, en analysant les oscillations des molécules d'eau solvatant les ions (BUCHNER et al., 2003 ; BUCHNER et al., 2004 ; BUCHNER, 2008 ; BUCHNER et HEFTER, 2009). Ces oscillations ont été créées par un champ électromagnétique oscillant de fréquence ν dans la gamme des micro-ondes ($0,01 \leq \nu \leq 100$ GHz). Alors, la permittivité électrique ϵ d'une solution électrolytique est mesurée en fonction

de la fréquence du champ électromagnétique. Cette technique permet de différencier les **SSIP**, des **SIP** et des **CIP** en fonction des fréquences de résonance des molécules d'eau impliquées dans la solvataion. Cependant, bien que la **DRS** permette ces distinctions, elle nécessite un modèle théorique pour analyser correctement les signaux, en s'assurant que les paramètres spectraux concordent avec les observations expérimentales. Cela confirme l'objectif de vouloir utiliser une détection spectroscopique la plus directe possible.

D'autres approches spectroscopiques, telles que la **spectrométrie d'absorption des rayons X (SAX)** (UEJIO et al., 2008; AZIZ et al., 2008; PHAM et FULTON, 2013), la spectroscopie UV-Visible (OLIVEIRA et al., 2002; HEFTER, 2006; JU et al., 2017), les techniques vibrationnelles comme la **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)** ou la spectroscopie Raman (BIAN et al., 2013; SUN et al., 2013; RUDOLPH et al., 2014; HABKA et al., 2019; DONON et al., 2021) et la spectroscopie micro-onde (MAMATKULOV et al., 2018; STELSON et al., 2019) permettent parfois d'isoler des signatures spécifiques aux paires d'ions en solution. Toutefois, la coexistence des différents types de paires, couplée à la faible résolution des mesures en phase condensée, complique l'identification précise de chaque type de paire, ce qui peut conduire à des interprétations contradictoires (MARCUS et HEFTER, 2006; VEGT et al., 2016).

Parmi ces études, un accent particulier a été mis sur l'appariement des acétates d'alcalins : $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ en solution aqueuse en fonction de la concentration. En effet, UEJIO et al. (2008) et AZIZ et al. (2008) ont étudié les paires de $[\text{AcO}^-, \text{M}^+]$ avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K dans un micro-jet liquide par **SAX**, permettant de mettre notamment en évidence la présence de **CIP** avec ce type de solution.

RUDOLPH et al. (2014) furent les premiers à mener des études sur l'appariement en solution par **IRFT**, en comparant les résultats expérimentaux et théoriques. Leur étude porte sur $(\text{AcO}^-, \text{M}^+)$ avec $\text{M} = \text{Li}$ et Na , et tente de manière préliminaire d'estimer des signatures liées à la formation de **CIP** et **SIP**. Cette étude a été complétée par celle de $(\text{AcO}^-, \text{Na}^+)$ réalisée par HABKA et al. (2019). En suivant la même approche, DONON et al. (2021) ont étendu cette analyse à l'ensemble des alcalins (Li-Cs). Dans ces deux travaux, les spectres expérimentaux ont été obtenus par **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (RTA-IRFT)**. Les données expérimentales ont été complétées par des études théoriques, notamment avec la mise en place de simulations en solvant explicite visant à interpréter les résultats expérimentaux en termes de **CIP** et **SIP**, s'appuyant sur les études précédentes de RUDOLPH et al. (2014) et JUNGWIRTH (2014). Par la suite, des simulations explorant la surface d'énergie potentielle, utilisant une méthode de recherche de minima globaux basée sur un algorithme de Monte-Carlo biaisé, couplé au champ de force polarisable AMOEBA, suivies d'optimisations géométriques par DFT-D (DFT avec de la dispersion) au niveau *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP*, ont été réalisées pour étudier l'implication du solvant dans différentes structures supramoléculaires. Les auteurs ont ainsi mis en évidence, pour chaque paire d'ions, les seuils de concentration associés à l'apparition des **CIP**. De plus, ils ont dépassé la simple distinction entre **CIP** et **SIP** en précisant les agencements dans la première sphère de coordination de l'acétate compatible avec les résultats expérimentaux. Ils ont montré la présence de deux types de **CIP**, qualifiés de mono- ou bidentates, selon que le cation soit en contact avec un ou deux oxygènes du groupement carboxylate, indiquant que les molécules de solvant doivent

être considérées comme faisant partie intégrante de la structure supramoléculaire. Cela est illustré dans le schéma de la [figure 3-1.6](#). Ainsi, pour la première fois, ils ont pris en compte le caractère moléculaire du solvant, qui doit être considéré dans les réactions d'appariement ionique.

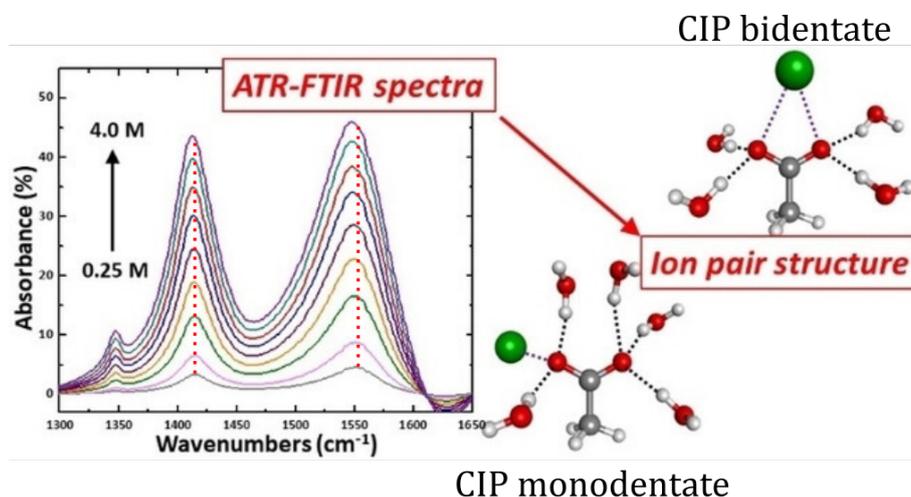


FIGURE 3-1.6 – Illustration des études menées par DONON et al. (2021) : passage des études en solution à la structure des paires d'ions par chimie quantique. À gauche : Les spectres IRFT de solutions d'acétate de sodium à des concentrations croissantes : 0,15, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 3,0 et 3,6 mol · L⁻¹. Des lignes pointillées indiquent les maxima des transitions (CO₂⁻)_{sym} et (CO₂⁻)_{anti} à 0,15 M, soulignant le déplacement vers le rouge de ces transitions à des concentrations plus élevées. À droite : les structures montrées sont celles de la première sphère de coordination autour de la sonde spectroscopique (carboxylate). Adaptée de DONON et al. (2021).

Des études ont également porté sur l'interaction entre l'acétate et les cations divalents. OLIVEIRA et al. (2020) ont ainsi étudié des solutions aqueuses de [CH₃COO⁻, M²⁺] avec M = Mg, Ca et Zn à 20 °C, entre 0,2 et 2 mol · L⁻¹, par spectroscopie Raman avec résolution de courbes multivariées. À partir de ces spectres, ils ont déterminé expérimentalement l'enthalpie libre de la liaison ionique entre l'acétate et les différents cations. Ils les ont comparées à celles obtenues par des simulations de dynamique moléculaire avec différents champs de force, incluant la polarisation électronique via une mise à l'échelle des charges, ainsi qu'à des simulations de dynamique moléculaire ab initio basées sur la DFT. Les résultats sur les énergies de liaisons indiquent que les paires d'ions sont principalement présentes sous la forme de CIP. Ils ont également démontré que Zn²⁺ se lie environ quatre fois plus fortement à l'acétate que Ca²⁺ ou Mg²⁺. Cela montre que, dans ce cas, ce n'est ni la taille du cation (Zn²⁺ ≈ Mg²⁺ < Ca²⁺) ni la polarisabilité (Zn²⁺ ≈ Ca²⁺ > Mg²⁺) qui entrent en jeu, mais probablement la présence d'orbitales d plus diffuses pour Zn²⁺. De plus, ils suggèrent que les CIP détectées expérimentalement pourraient inclure à la fois des liaisons monodentates et bidentates pour Zn²⁺, mais principalement des liaisons monodentates pour Mg²⁺.

Toutes ces études en solution montrent une réelle difficulté à sonder l'appariement ionique. Grâce au développement de l'interface expérience-théorie dans le domaine vibrationnel, cela est devenu possible, mais une étude exhaustive des types d'appariement

ionique en solution reste compliquée. Si l'on souhaite examiner plus précisément l'interaction cation-anion avec par exemple l'ajout contrôlé de molécules de solvant autour de la paire d'ions, la phase gazeuse devient un choix pertinent. En effet, le système peut être piégé à basse température, ce qui permet de figer les structures à l'échelle de l'expérience et de limiter l'élargissement spectral. De plus, le système étudié est fini : des agrégats de tailles connues, permettant une modélisation beaucoup plus simple.

3-1.3 Étude de l'appariement ionique en phase gaz

L'analyse spectroscopique des paires d'ions en phase gazeuse a pour objectif principal de mieux caractériser leurs propriétés intrinsèques, qui demeurent parfois mal comprises. En effet, les analyses en solution confirment leur existence, mais échouent souvent à décrire avec précision les structures qu'elles forment. De plus, comme le montrent HABKA et al. (2019), les deux types d'études peuvent être complémentaires, l'une permettant de mieux comprendre l'autre. D'autres auteurs expliquent qu'en combinant ces études avec des calculs de chimie quantique, il devient possible de caractériser avec précision les structures observées en phase gaz (JOHNSON et al., 2014; HABKA et al., 2016; DONON et al., 2019). Dans ce contexte, la spectroscopie en phase gazeuse s'avère être un outil efficace pour explorer les structures et les propriétés intrinsèques des paires d'ions à une échelle microscopique, voire atomique, comme nous le verrons dans la section suivante. Les techniques utilisées en phase gazeuse présentent divers atouts, notamment une sélectivité basée sur la masse et la conformation, ainsi que dans le cas de paires d'ions nues l'absence d'effets liés au solvant, tels que l'élargissement spectral qui peut être aussi réduit à basse température. Les analyses spectroscopiques en phase gazeuse sont parfaitement adaptées aux études de microsolvatation des paires d'ions, permettant d'étudier par une approche originale le processus de dissociation ionique induit par le solvant.

3-1.3.1 Analyses spectroscopiques des paires d'ions isolées

La première étape importante pour l'étude des paires d'ions en phase gazeuse est la vaporisation de ces espèces. Selon le type de vaporisation utilisé, il sera possible d'étudier des paires d'ions neutres ou chargées. La technique spectroscopique est également adaptée aux systèmes étudiés.

La technique la plus efficace est la vaporisation de paires d'ions par **ionisation par électrobuliseur - *electrospray ionization* (ESI)**, qui permet de transférer en phase gazeuse des espèces chargées. Ces études utilisent généralement la spectroscopie de **dissociation multiphotonique infrarouge - *infrared multiphoton dissociation* (IRMPD)** ou **photodissociation infrarouge - *infrared photon dissociation* (IRPD)** dans le cas de pièges cryogéniques, couplée à des calculs de fréquences vibrationnelles (DUNBAR, 2015; SCHWING et GERHARDS, 2016), permettant de déterminer la structure induite par la présence de paires d'ions. Cette technique a permis l'étude de peptides zwitterioniques modèles grâce à la complexation de groupements carboxylates avec des cations (DUNBAR et al., 2013), en particulier avec des cations alcalins (TALLEY et al., 2002; KAPOTA et al., 2004; POLFER et

OOMENS, 2009; BALDAUF et al., 2013) ou alcalino-terreux (DUNBAR et al., 2007; DUNBAR et al., 2009; MINO et al., 2010; DUNBAR et al., 2010). Ces études ont notamment permis de mettre en évidence la présence de structures de type pont salin, qui est une combinaison de deux interactions non covalentes : la liaison hydrogène et la liaison ionique. Cette structure a également été retrouvée dans l'étude d'un dimère d'acide aminé (HEILES et al., 2018).

Quelques études se sont également intéressées à la structure de paires d'ions chargées négativement, comme celles de MURDACHAEW et al. (2012) et HOU et al. (2013), qui ont réalisé la spectroscopie photoélectronique de ce type de paires d'ions. Ces anions sont formés par ESI et sont composés d'un anion inorganique divalent, tel que $^{-}\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2^{-}$ avec $n = 2, 4, 6$ et IO_3^{-} , associé à un cation alcalin (Li, Na ou K). Ces études, couplées avec des analyses de chimie quantique, ont permis d'examiner l'évolution structurale en fonction du cation. HEILES et al. (2018) ont observé, par spectroscopie IRMPD couplée à des calculs de fréquences vibrationnelles par *théorie de la fonctionnelle de la densité - density functional theory (DFT)*, la présence de pont salin dans des dimères déprotonés d'acides aminés.

Les paires d'ions neutres isolées en phase gazeuse restent en revanche des objets peu étudiés notamment à cause de la difficulté à vaporiser des entités chimiques neutres comme nous l'avons déjà évoqué dans cette thèse. Il existe toutefois plusieurs techniques de vaporisation, la plus simple étant le chauffage de liquides ioniques. Ce procédé consiste à chauffer un liquide ionique pour produire des vapeurs, qui sont ensuite transportées dans une détente supersonique en phase gazeuse (CHAMBREAU et al., 2010; STRASSER et al., 2010; COOPER et al., 2013) ou par pick-up avec des gouttelettes d'hélium (OBI et al., 2013; HANKE et al., 2015), permettant ainsi l'étude de paires d'ions refroidis en phase gazeuse. Bien que cette méthode soit efficace pour vaporiser les sels moins sensibles à la dégradation thermique, elle présente des limites lorsqu'il s'agit d'analyser des paires d'ions issues de sels organiques ou biologiques, qui sont thermiquement fragiles.

Pour cela, une autre technique de vaporisation peut être employée pour transférer les paires d'ions neutres de la phase solide à la phase gazeuse. Cette méthode, plus douce, est la désorption laser, déjà bien connue pour la vaporisation de molécules d'intérêt biologique, comme mentionné précédemment. Elle a notamment été utilisée par RIJS et al. (2010) et JAEQX et al. (2013) pour la vaporisation de peptides qui ont été ensuite analysés par spectroscopie IR-UV couplée à des calculs de fréquences vibrationnelles par DFT. Cette étude a permis d'observer la formation de ponts salins intramoléculaires provenant d'une interaction entre du groupement carboxylate de l'acide glutamique et le groupement guanidine de l'arginine. Cette interaction permet la stabilisation des peptides zwitterioniques. Cette technique de vaporisation a aussi permis d'étudier, pour la première fois, des systèmes modèles de paires d'ions neutres composés d'un groupement carboxylate et d'un cation alcalin : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ , grâce à des techniques de spectroscopie IR et UV sélectives en masse et en conformation, couplées à des calculs de fréquences vibrationnelles (HABKA et al., 2019). Une première étude sur $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^{-}$, Li^+ avec $n = 1 - 3$ a été réalisée par HABKA et al. (2016). Les spectres IR ont révélé une signature vibrationnelle spécifique des conformères bidentates par rapport au groupement carboxylate, où le groupement carboxylate interagit avec le lithium, ainsi qu'une inter-

action cation- π .

L'étude de l'appariement ionique pour une paire d'ions nue présente un intérêt dont nous avons déjà discuté. Cependant, il peut également être très intéressant d'ajouter des molécules de solvant, comme de l'eau, autour de cette paire d'ions permettant notamment d'aller vers une étude pas à pas de la dissociation ionique induite par l'eau.

3-1.3.2 Cas particuliers de la microsolvatation de paires d'ions

La microsolvatation des paires d'ions est un axe plus récemment développé dans le cadre de l'étude des paires d'ions en phase gazeuse. Ce type d'étude a pour objectif d'observer l'évolution du type d'appariement des paires d'ions en fonction du nombre de molécules de solvant les entourant, dans notre cas exclusivement de l'eau d'où le terme de microhydratation souvent employé. Ce type d'analyse poursuit plusieurs buts. Le premier est de comprendre et d'étudier les mécanismes intervenant tout au long du processus de dissociation ionique induite par l'eau, à l'image des réactions se produisant au sein des solutions électrolytiques (JUNGWIRTH, 2014). Le second, plus en lien avec les milieux biologiques, consiste à simuler un environnement avec un nombre restreint de molécules d'eau, afin de mieux comprendre l'appariement ionique sous contrainte, comme dans les canaux ioniques (TAKEDA et al., 2014) ou encore dans les milieux hydrophobes (RISTROPH et PRUD'HOMME, 2019).

Il n'existe que très peu d'études sur la microhydratation de paires d'ions neutres. L'une de ces études a été réalisée par TANDY et al. (2016), qui ont effectué une spectroscopie IR de $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ en gouttelettes d'hélium. Associée à des calculs de spectres vibrationnels, cette étude a permis de montrer la présence de CIP pour l'ensemble des structures. Il est intéressant de noter que des études de microsolvatation de molécules neutres peuvent parfois mener à la formation de paires d'ions en phase gaz. D'un point de vue biologique, BLOM et al. (2007) ont démontré l'apparition de la forme zwitterionique du tryptophane avec formation d'une paire d'ion intramoléculaire par l'ajout de molécules d'eau ou de méthanol. Dans le cadre de la dissociation d'un acide par l'eau, XIE et al. (2024) ont observé que HCl se dissociait après avoir formé trois liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Suite à l'ajout d'une cinquième molécule d'eau, ils observent la formation de la CIP : $\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$.

Pour pallier la difficulté de ce type d'expérience avec des paires d'ions neutres, l'équipe de Wei-Jun Zheng s'est intéressée à la spectroscopie de photoélectrons d'anions dipolaires, où un électron occupe une orbitale de Rydberg de la paire d'ions. En couplant à des calculs ab initio des énergies de détachement d'électrons verticales et adiabatiques permettant notamment la simulation des spectres de photoélectrons, cela permet de caractériser une partie des structures des paires d'ions neutres hydratées. Les paires d'ions proviennent de sels vaporisés par désorption laser, qui sont ensuite emportés par un gaz porteurensemencé par de l'eau, permettant de former les différents agrégats hydratés étudiés. L'ensemble de leurs études est répertorié dans FAROOQ et al. (2024). Cette équipe a notamment étudié la microhydratation de sels d'alcalins, comme le métaborate, le chlorure, le thiocyanate et l'acétate de sodium (FENG et al., 2011 ; HOU et al., 2017 ; GONG et al., 2020 ; ZHANG et al., 2015), ainsi que de l'iodure de lithium et de césium (LI et al., 2013).

Ils se sont également intéressés aux halogénures d'alcalino-terreux avec Ba (WEI et al., 2020), Ca (HE et al., 2018; WEI et al., 2021) et Mg (FENG et al., 2017). Ils observent que les paires d'ions forment toujours une CIP sans eau. Suite à l'ajout de molécules d'eau, la dissociation ionique peut être révélée pouvant aller jusqu'à la formation de SSIP d'après la comparaison avec les calculs ab initio (FAROOQ et al., 2024).

Grâce à l'ESI, des études de microhydratation de paires d'ions chargés sont rendues possibles. JIANG et al. (2010) ont, dans un premier temps, montré l'intérêt de la spectroscopie IRMPD à basse température (jusqu'à 12 K) pour la détermination de la structure de $[\text{MgNO}_3(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}]^+$. Ils ont montré que les premières molécules d'eau occupent les sites de coordination du cation Mg^{2+} , complétant ainsi la première couche de coordination pour $n=4$ et formant un complexe hexacoordiné stable, même à température ambiante.

Par la suite, l'équipe de M.A. Johnson a été la première à utiliser la spectroscopie IRPD dans un piège cryogénique pour l'étude de $(\text{M}^{2+}, \text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ avec $\text{M} = \text{Mg}$ ou Ca (JOHNSON et al., 2014). Cette étude spectroscopique, couplée à des calculs de fréquences de vibrations par DFT-D, a permis de montrer qu'à partir de $n \geq 4$, l'apparition d'une bande très large autour de 3200 cm^{-1} peut être attribuée à une liaison hydrogène entre une molécule d'eau de la première couche de solvatation et l'ion hydroxyle. MARSH et al. (2015) ont par la suite étendu cette étude à $[\text{MOH}]^+(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu},$ et Zn , montrant que l'apparition d'une bande large autour de 3200 cm^{-1} est dans ce cas le signe de l'apparition de la seconde sphère de solvatation.

L'équipe de M.A. Johnson a ensuite étudié la déformation de la structure d'une paire d'ion comportant un noyau quaternaire : $[\text{MgSO}_4\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{n=4-11}]^{2+}$. L'analyse des spectres indique que les molécules d'eau se lient de préférence aux ions Mg^{2+} pour $n \leq 7$, ce qui réduit l'interaction entre les ions. À partir de $n = 8$, les molécules d'eau commencent à interagir avec l'anion SO_4^{2-} , provoquant une transition vers des arrangements quasi-linéaires $\text{Mg}^{2+}-\text{O}-\text{S}$.

D'autres recherches se sont concentrées sur la microhydratation de paires d'ions, composées d'un groupement carboxylate et d'un cation alcalino-terreux, par spectroscopie IR. Ces études ont débuté par l'analyse de l'acétate de magnésium avec maximum quatre molécules d'eau autour, en utilisant la spectroscopie IRMPD à température ambiante, par PATEROVÁ et al. (2011). Les résultats théoriques ont laissé entrevoir la possibilité d'une évolution d'une CIP bidentate vers une CIP monodentate, bien qu'aucune preuve expérimentale n'ait été apportée. Par la suite, l'équipe de M.A. Johnson a utilisé la spectroscopie IRPD pour analyser les agrégats $(\text{M}^{2+}, \text{RCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, avec $\text{M} = \text{Mg}$ et Ca , jusqu'à $n = 4$ pour le magnésium (DEPALMA et al., 2017) et $n = 12$ pour le calcium (DEPALMA et al., 2017; DENTON et al., 2019). Les spectres IR de $(\text{Ca}^{2+}, \text{d-OPr}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-6,10,12}$ sont données sur la figure 3-1.7. Les calculs de fréquences de vibrations par MP2 montre que la paire d'ions reste une CIP bidentate (CIP-b) jusqu'à $n = 12$ comme le montre l'agrégat présenté sur la figure 3-1.7 qui est celle de plus basse énergie. Cette équipe a donc réalisé la microsolvatation d'une CIP-b avec comme sonde la vibration du groupement carboxylate et avec pour objectif le passage de la structure phase gaz vers l'objet solvaté comme en atteste la spectroscopie IR en monocouche sur la figure 3-1.7. Cependant, aucun changement dans le type d'appariement ionique n'est

observé.

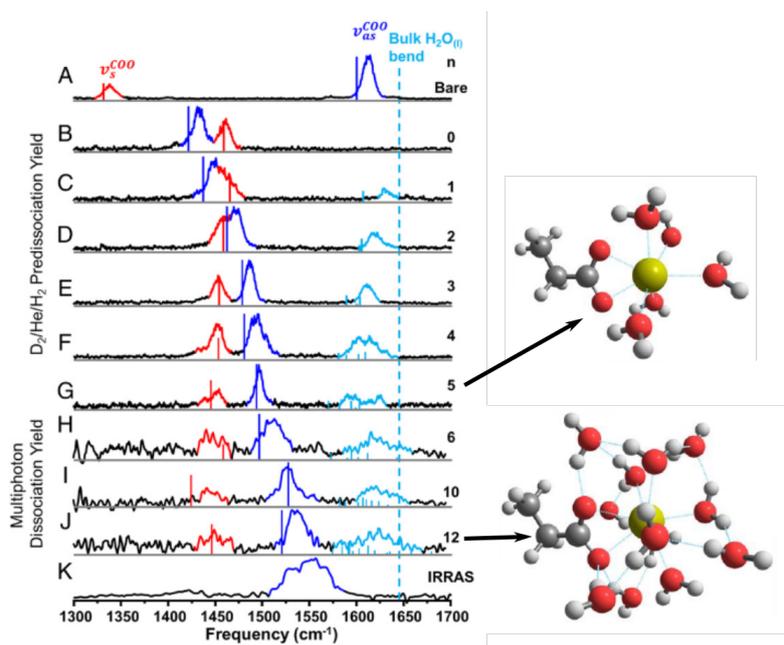


FIGURE 3-1.7 – Illustration des études menées par DENTON et al. (2019) sur la microhydratation de $d\text{-}[\text{Ca}^{2+} \cdot \text{OPr}^-]^+$. À droite, structure d'énergie minimale calculée MP2/aug-cc-pVDZ de $d\text{-}(\text{Ca}^{2+} \cdot \text{OPr}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ pour $n = 5$ et $n = 12$. À gauche, spectres des agrégats en phase gazeuse pour (A) $d\text{-OPr}^- \cdot \text{D}_2$, (B–G) $d\text{-}(\text{Ca}^{2+} \cdot \text{OPr}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n=0-5} \cdot \text{X}$ (X = He pour $n = 0$, H_2 pour $n = 1-5$), et (H–J) spectres IRMPD de $d\text{-}(\text{Ca}^{2+} \cdot \text{OPr}^-)^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n=6,10,12}$. A–J incluent également les spectres vibrationnels en bâtons pour les géométries de agrégats à énergie minimale correspondantes calculées au niveau MP2/aug-cc-pVDZ. Les pics attribués aux transitions $\nu_s(\text{CO}_2^-)$, $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ et du mode de pliage de l'eau sont respectivement colorés en rouge, bleu foncé et bleu clair. La ligne bleu clair indique la position de la déformation de l'eau dans l'eau liquide. (K) Spectre de la monocouche de $d_{31}\text{-PA}$ ($20,5 \text{ \AA}^2$ par molécule) sur $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCl_2 . Adapté de DENTON et al. (2019).

Par la suite, DONON et al. (2022) ont analysé, par spectroscopie IRPD, les agrégats $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$ et $(\text{Ba}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5}$. À l'aide de calculs de fréquence de vibrations par DFT-D, les auteurs ont déterminé une structure représentative de chaque agrégat, montrant que le schéma de solvation dépend de la nature du cation. Finalement, pour l'ensemble de ces agrégats aucune preuve d'un changement dans le type d'appariement ionique n'a été démontrée, les systèmes restant sous forme de CIP bidentate. Cela suggère que le nombre de molécules d'eau nécessaires pour initier un changement du type d'appariement ionique n'a pas encore été atteint.

Il est donc intéressant de poursuivre cette série en dépassant $n = 4$ pour Mg^{2+} et $n = 12$ pour Ca^{2+} . Cette étude présente deux défis majeurs. Le premier est d'ordre expérimental, car il faut parvenir à réaliser la spectroscopie IRPD d'agrégats plus grands. Le second est théorique, car la taille des agrégats rend les agencements des molécules d'eau trop complexes pour permettre une description exhaustive de leur surface de potentiel. Ainsi, l'enjeu de cette étude est de mettre en évidence les différentes étapes du mécanisme de dissociation ionique. Il s'agit donc ici de dépasser le cadre d'une simple

microsolvatation de la paire d'ions, mais contrôler la réactivité en maîtrisant la quantité de solvant ajouté et ainsi de mettre en relief le rôle de l'eau au-delà de son simple rôle de solvant comme classiquement considéré.

Motivations

Comme nous l'avons énoncé, les motivations de cette étude s'appuient sur la bibliographie présentée dans la sous-section 3-1.3.2. L'idée est d'augmenter le nombre de molécules d'eau entourant l'acétate de magnésium ou de calcium afin d'explorer les différentes étapes de la dissociation ionique induite par cet ajout. L'objectif est d'analyser les effets de l'environnement sur le type d'appariement ionique entre l'anion acétate et un alcalino-terreux. Le groupement carboxylate, particulièrement sensible à son environnement, constitue une excellente sonde vibrationnelle pour étudier son interaction avec le cation mais aussi avec les molécules d'eau qui se coordinent avec.

Les deux questions principales sont :

- Allons-nous observer un changement dans le type d'appariement ionique suite à l'ajout de molécules d'eau ?
- Allons-nous atteindre un nombre de molécules d'eau suffisant pour observer la totalité du mécanisme de la dissociation ionique ?

En résumé

Ce chapitre présente une vue d'ensemble de l'étude spectroscopique des paires d'ions en solution, en agrégats et en phase gazeuse (nues) par des approches complémentaires expérimentales et théoriques. Les paires d'ions, formées par l'association d'ions de charges opposées, jouent un rôle crucial dans divers domaines d'intérêt scientifique. Nous avons exploré l'évolution historique des théories d'appariement ionique, en tenant compte des différents types d'appariement possibles : CIP, SIP et SSIP, ainsi que de leurs mécanismes de formation et de dissociation.

Pour étudier ces différents types d'appariement, des études spectroscopiques en solution ont été réalisées, mettant en évidence la diversité des interactions ioniques, influencées par la nature des ions et leur environnement.

Par ailleurs, des analyses en phase gazeuse ont permis de mieux comprendre les structures isolées des paires d'ions. Dans le cadre de ces études en phase gazeuse, l'ajout contrôlé de molécules d'eau a été utilisé pour révéler les changements structuraux induits par la solvatation des paires d'ions.

Bibliographie du chapitre 3-1

- ARRHENIUS, S. (1887). « Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe ». *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1U.1, p. 631-648. DOI : [10.1515/zpch-1887-0164](https://doi.org/10.1515/zpch-1887-0164) (cf. p. 144).
- AZIZ, E. F., OTTOSSON, N., EISEBITT, S., EBERHARDT, W., JAGODA-CWIKLIK, B., VÁCHA, R., JUNGWIRTH, P. et WINTER, B. (2008). « Cation-Specific Interactions with Carboxylate in Amino Acid and Acetate Aqueous Solutions : X-ray Absorption and ab initio Calculations ». *The Journal of Physical Chemistry B* 112.40, p. 12567-12570. DOI : [10.1021/jp805177v](https://doi.org/10.1021/jp805177v) (cf. p. 150).
- BALDAUF, C., PAGEL, K., WARNKE, S., HELDEN, G. von, KOKSCH, B., BLUM, V. et SCHEFFLER, M. (2013). « How cations change peptide structure ». *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 19.34, p. 11224-11234. DOI : [10.1002/chem.201204554](https://doi.org/10.1002/chem.201204554) (cf. p. 153).
- BARLOW, D. J. et THORNTON, J. M. (1983). « Ion-pairs in proteins ». *Journal of Molecular Biology* 168.4, p. 867-885. DOI : [10.1016/S0022-2836\(83\)80079-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2836(83)80079-5) (cf. p. 142).
- BATCHELOR, M., WOLNY, M., BAKER, E. G., PACI, E., KALVERDA, A. P. et PECKHAM, M. (2019). « Dynamic ion pair behavior stabilizes single α -helices in proteins ». *Journal of Biological Chemistry* 294.9, p. 3219-3234. DOI : [10.1074/jbc.RA118.006752](https://doi.org/10.1074/jbc.RA118.006752) (cf. p. 142).
- BIAN, H., CHEN, H., ZHANG, Q., LI, J., WEN, X., ZHUANG, W. et ZHENG, J. (2013). « Cation Effects on Rotational Dynamics of Anions and Water Molecules in Alkali (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) Thiocyanate (SCN⁻) Aqueous Solutions ». *The Journal of Physical Chemistry B* 117.26, p. 7972-7984. DOI : [10.1021/jp4016646](https://doi.org/10.1021/jp4016646) (cf. p. 150).
- BJERRUM, N. (1926). *Untersuchungen über Ionenassoziation*. AF Høst (cf. p. 145).
- BLOM, M. N., COMPAGNON, I., POLFER, N. C., HELDEN, G. von, MEIJER, G., SUHAI, S., PAIZS, B. et OOMENS, J. (2007). « Stepwise Solvation of an Amino Acid : The Appearance of Zwitterionic Structures ». *The Journal of Physical Chemistry A* 111.31, p. 7309-7316. DOI : [10.1021/jp070211r](https://doi.org/10.1021/jp070211r) (cf. p. 154).
- BONSEN, A., KNOCH, W., BERGER, W., GIESE, K. et PETRUCCI, S. (1978). « Ultrasonic Relaxation Studies in Aqueous Solutions of Aluminium Sulphate and Scandium Sulphate ». *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 82.7, p. 678-683. DOI : [10.1002/bbpc.19780820703](https://doi.org/10.1002/bbpc.19780820703) (cf. p. 149).
- BRINI, E., FENNEL, C. J., FERNANDEZ-SERRA, M., HRIBAR-LEE, B., LUKŠIČ, M. et DILL, K. A. (2017). « How Water's Properties Are Encoded in Its Molecular Structure and Energies ». *Chemical Reviews* 117.19, p. 12385-12414. DOI : [10.1021/acs.chemrev.7b00259](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00259) (cf. p. 148).
- BUCHNER, R. (2008). « What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association ? » *Pure and Applied Chemistry* 80.6, p. 1239-1252. DOI : [10.1351/pac200880061239](https://doi.org/10.1351/pac200880061239) (cf. p. 146, 149).
- BUCHNER, R., CHEN, T. et HEFTER, G. (2004). « Complexity in "Simple" Electrolyte Solutions : Ion Pairing in MgSO₄(aq) ». *The Journal of Physical Chemistry B* 108.7, p. 2365-2375. DOI : [10.1021/jp034870p](https://doi.org/10.1021/jp034870p) (cf. p. 149).
- BUCHNER, R. et HEFTER, G. (2009). « Interactions and dynamics in electrolyte solutions by dielectric spectroscopy ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.40, p. 8984-8999. DOI : [10.1039/B906555P](https://doi.org/10.1039/B906555P) (cf. p. 149).
- BUCHNER, R., HÖLZL, C., STAUBER, J. et BARTHEL, J. (2002). « Dielectric spectroscopy of ion-pairing and hydration in aqueous tetra-n-alkylammonium halide solutions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 4.11, p. 2169-2179. DOI : [10.1039/B110361J](https://doi.org/10.1039/B110361J) (cf. p. 146).
- BUCHNER, R., SAMANI, F., MAY, P. M., STURM, P. et HEFTER, G. (2003). « Hydration and ion pairing in aqueous sodium oxalate solutions ». *Chemphyschem : A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 4.4, p. 373-378. DOI : [10.1002/cphc.200390064](https://doi.org/10.1002/cphc.200390064) (cf. p. 146, 149).
- CECCHI, T. (2008). « Ion Pairing Chromatography ». *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 38.3, p. 161-213. DOI : [10.1080/10408340802038882](https://doi.org/10.1080/10408340802038882) (cf. p. 141).
- CHAMBREAU, S. D., VAGHJIANI, G. L., TO, A., KOH, C., STRASSER, D., KOSTKO, O. et LEONE, S. R. (2010). « Heats of Vaporization of Room Temperature Ionic Liquids by Tunable Vacuum Ultraviolet Photoionization ». *The Journal of Physical Chemistry B* 114.3, p. 1361-1367. DOI : [10.1021/jp909423m](https://doi.org/10.1021/jp909423m) (cf. p. 153).

- COLBIN, L. O. S., SHAO, Y. et YOUNESI, R. (2024). « Ion-Pairing : A Bygone Treatment of Electrolyte Solutions ? » *Batteries & Supercaps* n/a.n/a (), e202400160. doi : [10.1002/batt.202400160](https://doi.org/10.1002/batt.202400160) (cf. p. 141).
- COLLINS, K. D. (1997). « Charge density-dependent strength of hydration and biological structure ». *Biophysical Journal* 72.1, p. 65-76. doi : [10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8) (cf. p. 148).
- COOPER, R., ZOLOT, A. M., BOATZ, J. A., SPORLEDER, D. P. et STEARNS, J. A. (2013). « IR and UV Spectroscopy of Vapor-Phase Jet-Cooled Ionic Liquid [emim]⁺[Tf₂N]⁻ : Ion Pair Structure and Photodissociation Dynamics ». *The Journal of Physical Chemistry A* 117.47, p. 12419-12428. doi : [10.1021/jp409670n](https://doi.org/10.1021/jp409670n) (cf. p. 153).
- CUMMINS, P. M., ROCHFORT, K. D. et O'CONNOR, B. F. (2017). « Ion-Exchange Chromatography : Basic Principles and Application ». *Methods in Molecular Biology (Clifton, N.J.)* 1485, p. 209-223. doi : [10.1007/978-1-4939-6412-3_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6412-3_11) (cf. p. 141).
- DEBYE, P. a. H. (1923). *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktniedrigung und verwandte Erscheinungen.* (Debye & Hückel, 1923) (cf. p. 143).
- DENISON, J. T. et RAMSEY, J. B. (1955). « The Free Energy, Enthalpy and Entropy of Dissociation of Some Perchlorates in Ethylene Chloride and Ethylidene Chloride ». *Journal of the American Chemical Society* 77.9, p. 2615-2621. doi : [10.1021/ja01614a085](https://doi.org/10.1021/ja01614a085) (cf. p. 145).
- DENTON, J. K., KELLEHER, P. J., JOHNSON, M. A., BAER, M. D., KATHMANN, S. M., MUNDY, C. J., WELLEN RUDD, B. A., ALLEN, H. C., CHOI, T. H. et JORDAN, K. D. (2019). « Molecular-level origin of the carboxylate head group response to divalent metal ion complexation at the air-water interface ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.30, p. 14874-14880. doi : [10.1073/pnas.1818600116](https://doi.org/10.1073/pnas.1818600116) (cf. p. 155, 156).
- DEPALMA, J. W., KELLEHER, P. J., TAVARES, L. C. et JOHNSON, M. A. (2017). « Coordination-Dependent Spectroscopic Signatures of Divalent Metal Ion Binding to Carboxylate Head Groups : H₂- and He-Tagged Vibrational Spectra of M²⁺·RCO₂⁻ (M = Mg and Ca, R = -CD₃, -CD₂CD₃) Complexes ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.2, p. 484-488. doi : [10.1021/acs.jpcllett.6b02964](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02964) (cf. p. 155).
- DONON, J. (2020). « Caractérisation de paires d'ions par spectroscopies IR, UV et rayons X, interprétées par calculs de chimie quantique ». These de doctorat. université Paris-Saclay (cf. p. 142).
- DONON, J., BARDAUD, J.-X., BRENNER, V., ISHIUCHI, S.-I., FUJII, M. et GLOAGUEN, E. (2022). « Stepwise dissociation of ion pairs by water molecules : cation-dependent separation mechanisms between carboxylate and alkali-earth metal ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.20, p. 12121-12125. doi : [10.1039/D2CP01158A](https://doi.org/10.1039/D2CP01158A) (cf. p. 142, 156).
- DONON, J., HABKA, S., VAQUERO-VARA, V., BRENNER, V., MONS, M. et GLOAGUEN, E. (2019). « Electronic Stark Effect in Isolated Ion Pairs ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.23, p. 7458-7462. doi : [10.1021/acs.jpcllett.9b02675](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02675) (cf. p. 152).
- DONON, J., HABKA, S., VERY, T., CHARNAY-POUGET, F., MONS, M., AITKEN, D. J., BRENNER, V. et GLOAGUEN, E. (2021). « Ion Pair Supramolecular Structure Identified by ATR-FTIR Spectroscopy and Simulations in Explicit Solvent ». *ChemPhysChem* 22.23, p. 2442-2455. doi : [10.1002/cphc.202100565](https://doi.org/10.1002/cphc.202100565) (cf. p. 147, 150, 151).
- DUIGNAN, T. T., PARSONS, D. F. et NINHAM, B. W. (2014). « Collins's rule, Hofmeister effects and ionic dispersion interactions ». *Chemical Physics Letters* 608, p. 55-59. doi : [10.1016/j.cpllett.2014.05.056](https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2014.05.056) (cf. p. 148).
- DUNBAR, R. C. (2015). « Spectroscopy of Metal-Ion Complexes with Peptide-Related Ligands ». *Gas-Phase IR Spectroscopy and Structure of Biological Molecules*. Sous la dir. d'A. M. Rijs et J. Oomens. Cham : Springer International Publishing, p. 183-223. doi : [10.1007/128_2014_578](https://doi.org/10.1007/128_2014_578) (cf. p. 152).
- DUNBAR, R. C., BERDEN, G. et OOMENS, J. (2013). « How does a small peptide choose how to bind a metal ion ? IRMPD and computational survey of CS versus Iminol binding preferences ». *International Journal of Mass Spectrometry*. Detlef Schröder Memorial Issue 354-355, p. 356-364. doi : [10.1016/j.ijms.2013.07.017](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.07.017) (cf. p. 152).
- DUNBAR, R. C., HOPKINSON, A. C., OOMENS, J., SIU, C.-K., SIU, K. W. M., STEILL, J. D., VERKERK, U. H. et ZHAO, J. (2009). « Conformation Switching in Gas-Phase Complexes of Histidine with Alkaline Earth Ions ». *The Journal of Physical Chemistry B* 113.30, p. 10403-10408. doi : [10.1021/jp903064w](https://doi.org/10.1021/jp903064w) (cf. p. 153).

3-1. INTRODUCTION SUR L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

- DUNBAR, R. C., POLFER, N. C. et OOMENS, J. (2007). « Gas-Phase Zwitterion Stabilization by a Metal Dication ». *Journal of the American Chemical Society* 129.47, p. 14562-14563. doi : [10.1021/ja076131i](https://doi.org/10.1021/ja076131i) (cf. p. 153).
- DUNBAR, R. C., STEILL, J. D. et OOMENS, J. (2010). « Cationized phenylalanine conformations characterized by IRMPD and computation for singly and doubly charged ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.41, p. 13383. doi : [10.1039/c0cp00784f](https://doi.org/10.1039/c0cp00784f) (cf. p. 153).
- EBERSPÄCHER, P., WISMETH, E., BUCHNER, R. et BARTHEL, J. (2006). « Ion association of alkaline and alkaline-earth metal perchlorates in acetonitrile ». *Journal of Molecular Liquids. New Highlights of Solution Chemistry : Diffraction, Simulation and Theoretical Studies* 129.1, p. 3-12. doi : [10.1016/j.molliq.2006.08.007](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2006.08.007) (cf. p. 146).
- EIGEN, M. et TAMM, K. (1962a). « Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemischer Relaxation I. Relaxationstheorie der mehrstufigen Dissoziation ». *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 66.2, p. 93-107. doi : [10.1002/bbpc.19620660205](https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660205) (cf. p. 145, 149).
- EIGEN, M. et TAMM, K. (1962b). « Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemischer Relaxation II. Meßergebnisse und Relaxationsmechanismen für 2—2-wertige Elektrolyte ». *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 66.2, p. 107-121. doi : [10.1002/bbpc.19620660206](https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660206) (cf. p. 145, 149).
- EL GHALEB, Y., FERNÁNDEZ-QUINTERO, M. L., MONTELEONE, S., TULUC, P., CAMPIGLIO, M., LIEDL, K. R. et FLUCHER, B. E. (2021). « Ion-pair interactions between voltage-sensing domain IV and pore domain I regulate CaV1.1 gating ». *Biophysical Journal* 120.20, p. 4429-4441. doi : [10.1016/j.bpj.2021.09.004](https://doi.org/10.1016/j.bpj.2021.09.004) (cf. p. 142).
- FAROOQ, U., BUKHARI, S. M., KHAN, S., XU, X.-L., XU, H.-G. et ZHENG, W.-J. (2024). « Microsolvation of salts in water : A comprehensive overview of the experimental and computational approaches ». *Coordination Chemistry Reviews* 517, p. 216041. doi : [10.1016/j.ccr.2024.216041](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216041) (cf. p. 154, 155).
- FENG, G., LIU, C.-W., ZENG, Z., HOU, G.-L., XU, H.-G. et ZHENG, W.-J. (2017). « Initial hydration processes of magnesium chloride : size-selected anion photoelectron spectroscopy and ab initio calculations ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.23, p. 15562-15569. doi : [10.1039/C7CP02965A](https://doi.org/10.1039/C7CP02965A) (cf. p. 155).
- FENG, Y., CHENG, M., KONG, X.-Y., XU, H.-G. et ZHENG, W.-J. (2011). « Microscopic solvation of NaBO₂ in water : anion photoelectron spectroscopy and ab initio calculations ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.35, p. 15865-15872. doi : [10.1039/C1CP20831D](https://doi.org/10.1039/C1CP20831D) (cf. p. 154).
- FENNELL, C. J., BIZJAK, A., VLACHY, V. et DILL, K. A. (2009). « Ion Pairing in Molecular Simulations of Aqueous Alkali Halide Solutions ». *The Journal of Physical Chemistry B* 113.19, p. 6782-6791. doi : [10.1021/jp809782z](https://doi.org/10.1021/jp809782z) (cf. p. 148).
- FUOSS, R. M. (1958). « Ionic Association. III. The Equilibrium between Ion Pairs and Free Ions ». *Journal of the American Chemical Society* 80.19, p. 5059-5061. doi : [10.1021/ja01552a016](https://doi.org/10.1021/ja01552a016) (cf. p. 145).
- GILKERSON, W. R. (1956). « Application of Free Volume Theory to Ion Pair Dissociation Constants ». *The Journal of Chemical Physics* 25.6, p. 1199-1202. doi : [10.1063/1.1743177](https://doi.org/10.1063/1.1743177) (cf. p. 145).
- GONG, S., WANG, P., WEI, Z., YANG, B., XU, X., XU, H. et ZHENG, W. (2020). « Microsolvation of Sodium Thiocyanate in Water : Gas Phase Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations ». *The Journal of Physical Chemistry A* 124.38, p. 7816-7826. doi : [10.1021/acs.jpca.0c07071](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07071) (cf. p. 154).
- GREGORY, K. P., ELLIOTT, G. R., ROBERTSON, H., KUMAR, A., WANLESS, E. J., WEBBER, G. B., CRAIG, V. S. J., ANDERSSON, G. G. et PAGE, A. J. (2022). « Understanding specific ion effects and the Hofmeister series ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.21, p. 12682-12718. doi : [10.1039/D2CP00847E](https://doi.org/10.1039/D2CP00847E) (cf. p. 148).
- GRUNWALD, E. (1954). « Interpretation of Data Obtained in Nonaqueous Media ». *Analytical Chemistry* 26.11, p. 1696-1701. doi : [10.1021/ac60095a006](https://doi.org/10.1021/ac60095a006) (cf. p. 145).
- HABKA, S., BRENNER, V., MONS, M. et GLOAGUEN, E. (2016). « Gas-Phase Spectroscopic Signatures of Carboxylate–Li⁺ Contact Ion Pairs : New Benchmarks For Characterizing Ion Pairing in Solution ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7.7, p. 1192-1197. doi : [10.1021/acs.jpcllett.6b00454](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00454) (cf. p. 152, 153).

- HABKA, S., VERY, T., DONON, J., VAQUERO-VARA, V., TARDIVEL, B., CHARNAY-POUGET, F., MONS, M., AITKEN, D. J., BRENNER, V. et GLOAGUEN, E. (2019). « Identification of ion pairs in solution by IR spectroscopy : crucial contributions of gas phase data and simulations ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.24, p. 12798-12805. DOI : [10.1039/C9CP00700H](https://doi.org/10.1039/C9CP00700H) (cf. p. 142, 150, 152, 153).
- HANKE, K., KAUFMANN, M., SCHWAAB, G., HAVENITH, M., WOLKE, C. T., GORLOVA, O., JOHNSON, M. A., KAR, B. P., SANDER, W. et SANCHEZ-GARCIA, E. (2015). « Understanding the ionic liquid [NC4111][NTf2] from individual building blocks : an IR-spectroscopic study ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.13, p. 8518-8529. DOI : [10.1039/C5CP00116A](https://doi.org/10.1039/C5CP00116A) (cf. p. 153).
- HAYNES, W. M., éd. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97^e éd. Boca Raton : CRC Press - Section 5 p 74. DOI : [10.1201/9781315380476](https://doi.org/10.1201/9781315380476) (cf. p. 143).
- HE, Z., FENG, G., YANG, B., YANG, L., LIU, C.-W., XU, H.-G., XU, X.-L., ZHENG, W.-J. et GAO, Y. Q. (2018). « Molecular dynamics simulation, ab initio calculation, and size-selected anion photoelectron spectroscopy study of initial hydration processes of calcium chloride ». *The Journal of Chemical Physics* 148.22, p. 222839. DOI : [10.1063/1.5024279](https://doi.org/10.1063/1.5024279) (cf. p. 155).
- HEFTER, G. (2006). « When spectroscopy fails : The measurement of ion pairing ». *Pure and Applied Chemistry* 78.8, p. 1571-1586. DOI : [10.1351/pac200678081571](https://doi.org/10.1351/pac200678081571) (cf. p. 150).
- HEILES, S., BERDEN, G., OOMENS, J. et WILLIAMS, E. R. (2018). « Competition between salt bridge and non-zwitterionic structures in deprotonated amino acid dimers ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.23, p. 15641-15652. DOI : [10.1039/C8CP01458B](https://doi.org/10.1039/C8CP01458B) (cf. p. 153).
- HOFMEISTER, F. (1888). « Zur Lehre von der Wirkung der Salze ». *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* 24.4, p. 247-260. DOI : [10.1007/BF01918191](https://doi.org/10.1007/BF01918191) (cf. p. 147).
- HOU, G.-L., LIU, C.-W., LI, R.-Z., XU, H.-G., GAO, Y. Q. et ZHENG, W.-J. (2017). « Emergence of Solvent-Separated Na⁺-Cl⁻ Ion Pair in Salt Water : Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.1, p. 13-20. DOI : [10.1021/acs.jpcl.6b02670](https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.6b02670) (cf. p. 154).
- HOU, G.-L., WU, M. M., WEN, H., SUN, Q., WANG, X.-B. et ZHENG, W.-J. (2013). « Photoelectron spectroscopy and theoretical study of M(IO3)²⁻ (M = H, Li, Na, K) : Structural evolution, optical isomers, and hyperhalogen behavior ». *The Journal of Chemical Physics* 139.4, p. 044312. DOI : [10.1063/1.4816525](https://doi.org/10.1063/1.4816525) (cf. p. 153).
- IRIBARREN, I., MATES-TORRES, E. et TRUJILLO, C. (2024). « Revisiting ion-pair interactions in phase transfer catalysis : from ionic compounds to real catalyst systems ». *Dalton Transactions* 53.3, p. 1322-1335. DOI : [10.1039/D3DT03978A](https://doi.org/10.1039/D3DT03978A) (cf. p. 141).
- IWAHARA, J., ESADZE, A. et ZANDARASHVILI, L. (2015). « Physicochemical Properties of Ion Pairs of Biological Macromolecules ». *Biomolecules* 5.4, p. 2435-2463. DOI : [10.3390/biom5042435](https://doi.org/10.3390/biom5042435) (cf. p. 147).
- JAEQX, S., OOMENS, J. et RIJS, A. M. (2013). « Gas-phase salt bridge interactions between glutamic acid and arginine ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.38, p. 16341-16352. DOI : [10.1039/C3CP52508B](https://doi.org/10.1039/C3CP52508B) (cf. p. 153).
- JIANG, L., WENDE, T., BERGMANN, R., MEIJER, G. et ASMIS, K. R. (2010). « Gas-Phase Vibrational Spectroscopy of Microhydrated Magnesium Nitrate Ions [MgNO3(H2O)1-4]⁺ ». *Journal of the American Chemical Society* 132.21, p. 7398-7404. DOI : [10.1021/ja1011806](https://doi.org/10.1021/ja1011806) (cf. p. 155).
- JOHNSON, C. J., DZUGAN, L. C., WOLK, A. B., LEAVITT, C. M., FOURNIER, J. A., MCCOY, A. B. et JOHNSON, M. A. (2014). « Microhydration of Contact Ion Pairs in M²⁺+OH⁻(H₂O)_{n=1-5} (M = Mg, Ca) Clusters : Spectral Manifestations of a Mobile Proton Defect in the First Hydration Shell ». *The Journal of Physical Chemistry A* 118.35, p. 7590-7597. DOI : [10.1021/jp504139j](https://doi.org/10.1021/jp504139j) (cf. p. 142, 152, 155).
- JONES, G. et DOLE, M. (1929). « The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride ». *Journal of the American Chemical Society* 51.10, p. 2950-2964. DOI : [10.1021/ja01385a012](https://doi.org/10.1021/ja01385a012) (cf. p. 147-149).
- JONES, M. M. (1967). « Interactions in electrolyte solutions : Metal complex and ion-pair formation in solution (Nancollas, George H.) ». *Journal of Chemical Education* 44.5, A470. DOI : [10.1021/ed044pA470](https://doi.org/10.1021/ed044pA470) . 1 (cf. p. 149).

3-1. INTRODUCTION SUR L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

- JU, S.-w., ZHANG, N., WANG, Z.-q., ZHANG, R.-t., ZENG, D.-w., SHAO, X.-p. et LIN, K. (2017). « Contacted Ion Pairs in Aqueous CuCl₂ by the Combination of Ratio Spectra, Difference Spectra, Second Order Difference Spectra in the UV-Visible Spectra† ». *Chinese Journal of Chemical Physics* 30.6, p. 657-663. DOI : [10.1063/1674-0068/30/cjcp1711211](https://doi.org/10.1063/1674-0068/30/cjcp1711211) (cf. p. 150).
- JUNGWIRTH, P. (2014). « Ion Pairing : From Water Clusters to the Aqueous Bulk ». *The Journal of Physical Chemistry B* 118.35, p. 10333-10334. DOI : [10.1021/jp507964q](https://doi.org/10.1021/jp507964q) (cf. p. 142, 150, 154).
- KAATZE, U., HUSHCHA, T. O. et EGGERS, F. (2000). « Ultrasonic Broadband Spectrometry of Liquids A Research Tool in Pure and Applied Chemistry and Chemical Physics ». *Journal of Solution Chemistry* 29.4, p. 299-368. DOI : [10.1023/A:1005106618493](https://doi.org/10.1023/A:1005106618493) (cf. p. 149).
- KAPOTA, C., LEMAIRE, J., MAÎTRE, P. et OHANESSIAN, G. (2004). « Vibrational Signature of Charge Solvation vs Salt Bridge Isomers of Sodiated Amino Acids in the Gas Phase ». *Journal of the American Chemical Society* 126.6, p. 1836-1842. DOI : [10.1021/ja036932v](https://doi.org/10.1021/ja036932v) (cf. p. 152).
- KIRCHNER, B., MALBERG, F., FIRAHA, D. S. et HOLLÓCZKI, O. (2015). « Ion pairing in ionic liquids ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 27.46, p. 463002. DOI : [10.1088/0953-8984/27/46/463002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/46/463002) (cf. p. 141).
- KONDOH, M., OHSHIMA, Y. et TSUBOUCHI, M. (2014). « Ion effects on the structure of water studied by terahertz time-domain spectroscopy ». *Chemical Physics Letters* 591, p. 317-322. DOI : [10.1016/j.cpllett.2013.11.055](https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2013.11.055) (cf. p. 147).
- KÖPFER, D. A., SONG, C., GRUENE, T., SHELDRIK, G. M., ZACHARIAE, U. et DE GROOT, B. L. (2014). « Ion permeation in K⁺ channels occurs by direct Coulomb knock-on ». *Science* 346.6207, p. 352-355. DOI : [10.1126/science.1254840](https://doi.org/10.1126/science.1254840) (cf. p. 142).
- LI, Q.-G., XU, K. et REN, Y. (2015). « Origin of Enhanced Reactivity of a Microsolvated Nucleophile in Ion Pair SN₂ Reactions : The Cases of Sodium p-Nitrophenoxide with Halomethanes in Acetone ». *The Journal of Physical Chemistry A* 119.17, p. 3878-3886. DOI : [10.1021/acs.jpca.5b01045](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01045) (cf. p. 141).
- LI, R.-Z., LIU, C.-W., GAO, Y. Q., JIANG, H., XU, H.-G. et ZHENG, W.-J. (2013). « Microsolvation of LiI and CsI in Water : Anion Photoelectron Spectroscopy and ab initio Calculations ». *Journal of the American Chemical Society* 135.13, p. 5190-5199. DOI : [10.1021/ja4006942](https://doi.org/10.1021/ja4006942) (cf. p. 154).
- LUND, M., JAGODA-CWIKLIK, B., WOODWARD, C. E., VÁCHA, R. et JUNGWIRTH, P. (2010). « Dielectric Interpretation of Specificity of Ion Pairing in Water ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.1, p. 300-303. DOI : [10.1021/jz900151f](https://doi.org/10.1021/jz900151f) (cf. p. 148).
- MAMATKULOV, S. I., RINNE, K. F., BUCHNER, R., NETZ, R. R. et BONTHUIS, D. J. (2018). « Water-separated ion pairs cause the slow dielectric mode of magnesium sulfate solutions ». *The Journal of Chemical Physics* 148.22, p. 222812. DOI : [10.1063/1.5000385](https://doi.org/10.1063/1.5000385) (cf. p. 150).
- MARCUS, Y. (2009). « Effect of Ions on the Structure of Water : Structure Making and Breaking ». *Chemical Reviews* 109.3, p. 1346-1370. DOI : [10.1021/cr8003828](https://doi.org/10.1021/cr8003828) (cf. p. 147, 148).
- MARCUS, Y. (2015). « Interactions of Ions with Other Solutes ». *Ions in Solution and their Solvation*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 219-246. DOI : [10.1002/9781118892336.ch7](https://doi.org/10.1002/9781118892336.ch7) (cf. p. 141, 145, 146).
- MARCUS, Y. et HEFTER, G. (2006). « Ion Pairing ». *Chemical Reviews* 106.11, p. 4585-4621. DOI : [10.1021/cr040087x](https://doi.org/10.1021/cr040087x) (cf. p. 142, 146, 149, 150).
- MARSH, B. M., VOSS, J. M., ZHOU, J. et GARAND, E. (2015). « Coordination structure and charge transfer in microsolvated transition metal hydroxide clusters [MOH]⁺(H₂O)₁₋₄ ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.35, p. 23195-23206. DOI : [10.1039/C5CP03914B](https://doi.org/10.1039/C5CP03914B) (cf. p. 155).
- MELCROVÁ, A., POKORNA, S., PULLANCHERY, S., KOHAGEN, M., JURKIEWICZ, P., HOF, M., JUNGWIRTH, P., CREMER, P. S. et CWIKLIK, L. (2016). « The complex nature of calcium cation interactions with phospholipid bilayers ». *Scientific Reports* 6.1, p. 38035. DOI : [10.1038/srep38035](https://doi.org/10.1038/srep38035) (cf. p. 142).
- MINO, W. K., SZCZEPANSKI, J., PEARSON, W. L., POWELL, D. H., DUNBAR, R. C., EYLER, J. R. et POLFER, N. C. (2010). « Vibrational signatures of zwitterionic and charge-solvated structures for alkaline earth-tryptophan dimer complexes in the gas phase ». *International Journal of Mass Spectrometry*. Special Issue : Ion Spectroscopy 297.1, p. 131-138. DOI : [10.1016/j.ijms.2010.07.026](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.07.026) (cf. p. 153).
- MONK, C. B. et KING, C. V. (1961). « Electrolytic Dissociation ». *Journal of The Electrochemical Society* 108.11, p. 247C. DOI : [10.1149/1.2427958](https://doi.org/10.1149/1.2427958) (cf. p. 149).

- MURDACHAEW, G., VALIEV, M., KATHMANN, S. M. et WANG, X.-B. (2012). « Study of Ion Specific Interactions of Alkali Cations with Dicarboxylate Dianions ». *The Journal of Physical Chemistry A* 116.9, p. 2055-2061. DOI : [10.1021/jp3012848](https://doi.org/10.1021/jp3012848) (cf. p. 153).
- OBI, E. I., LEAVITT, C. M., RASTON, P. L., MORADI, C. P., FLYNN, S. D., VAGHJANI, G. L., BOATZ, J. A., CHAMBREAU, S. D. et DOUBERLY, G. E. (2013). « Helium Nanodroplet Isolation and Infrared Spectroscopy of the Isolated Ion-Pair 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ». *The Journal of Physical Chemistry A* 117.37, p. 9047-9056. DOI : [10.1021/jp4078322](https://doi.org/10.1021/jp4078322) (cf. p. 153).
- OLIVEIRA, C. S., BRANCO, K. P., BAPTISTA, M. S. et INDIG, G. L. (2002). « Solvent and concentration effects on the visible spectra of tri-para-dialkylamino-substituted triarylmethane dyes in liquid solutions ». *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58.13, p. 2971-2982. DOI : [10.1016/s1386-1425\(02\)00044-6](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(02)00044-6) (cf. p. 150).
- OLIVEIRA, D. M. d., ZUKOWSKI, S. R., PALIVEC, V., HÉNIN, J., MARTINEZ-SEARA, H., BEN-AMOTZ, D., JUNGWIRTH, P. et DUBOUÉ-DIJON, E. (2020). « Binding of divalent cations to acetate : molecular simulations guided by Raman spectroscopy ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.41, p. 24014-24027. DOI : [10.1039/D0CP02987D](https://doi.org/10.1039/D0CP02987D) (cf. p. 151).
- ONSAGER, L. (1927). « Report on a revision of the conductivity theory ». *Transactions of the Faraday Society* 23.0, p. 341-349. DOI : [10.1039/TF9272300341](https://doi.org/10.1039/TF9272300341) (cf. p. 143).
- PATEROVÁ, J., HEYDA, J., JUNGWIRTH, P., SHAFFER, C. J., RÉVÉSZ, Á., ZINS, E. L. et SCHRÖDER, D. (2011). « Microhydration of the Magnesium(II) Acetate Cation in the Gas Phase ». *The Journal of Physical Chemistry A* 115.25, p. 6813-6819. DOI : [10.1021/jp110463b](https://doi.org/10.1021/jp110463b) (cf. p. 155).
- PHAM, V.-T. et FULTON, J. L. (2013). « Ion-pairing in aqueous CaCl₂ and RbBr solutions : Simultaneous structural refinement of XAFS and XRD data ». *The Journal of Chemical Physics* 138.4, p. 044201. DOI : [10.1063/1.4775588](https://doi.org/10.1063/1.4775588) (cf. p. 150).
- PITZER, K. S. (1991). « Ion Interaction Approach : Theory and Data Correlation ». *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2^e éd. CRC Press (cf. p. 149).
- POLFER, N. C. et OOMENS, J. (2009). « Vibrational spectroscopy of bare and solvated ionic complexes of biological relevance ». *Mass Spectrometry Reviews* 28.3, p. 468-494. DOI : [10.1002/mas.20215](https://doi.org/10.1002/mas.20215) (cf. p. 152).
- RIJS, A. M., OHANESSIAN, G., OOMENS, J., MEIJER, G., HELDEN, G. von et COMPAGNON, I. (2010). « Internal Proton Transfer Leading to Stable Zwitterionic Structures in a Neutral Isolated Peptide ». *Angewandte Chemie International Edition* 49.13, p. 2332-2335. DOI : [10.1002/anie.200906503](https://doi.org/10.1002/anie.200906503) (cf. p. 153).
- RISTROPH, K. D. et PRUD'HOMME, R. K. (2019). « Hydrophobic ion pairing : encapsulating small molecules, peptides, and proteins into nanocarriers ». *Nanoscale Advances* 1.11, p. 4207-4237. DOI : [10.1039/C9NA00308H](https://doi.org/10.1039/C9NA00308H) (cf. p. 154).
- RUDOLPH, W. W., FISCHER, D. et IRMER, G. (2014). « Vibrational spectroscopic studies and DFT calculations on NaCH₃CO₂(aq) and CH₃COOH(aq) ». *Dalton Transactions* 43.8, p. 3174-3185. DOI : [10.1039/C3DT52580E](https://doi.org/10.1039/C3DT52580E) (cf. p. 150).
- SADEK, H. et FUOSS, R. M. (1954). « Electrolyte-Solvent Interaction. VI. Tetrabutylammonium Bromide in Nitrobenzene-Carbon Tetrachloride Mixtures¹ ». *Journal of the American Chemical Society* 76.23, p. 5905-5909. DOI : [10.1021/ja01652a003](https://doi.org/10.1021/ja01652a003) (cf. p. 145).
- SALIS, A. et NINHAM, B. W. (2014). « Models and mechanisms of Hofmeister effects in electrolyte solutions, and colloid and protein systems revisited ». *Chem. Soc. Rev.* 43.21, p. 7358-7377. DOI : [10.1039/C4CS00144C](https://doi.org/10.1039/C4CS00144C) (cf. p. 149).
- SCHWING, K. et GERHARDS, M. (2016). « Investigations on isolated peptides by combined IR/UV spectroscopy in a molecular beam – structure, aggregation, solvation and molecular recognition ». *International Reviews in Physical Chemistry* 35.4, p. 569-677. DOI : [10.1080/0144235X.2016.1229331](https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1229331) (cf. p. 152).
- SMIATEK, J. (2020). « Specific Ion Effects and the Law of Matching Solvent Affinities : A Conceptual Density Functional Theory Approach ». *The Journal of Physical Chemistry B* 124.11, p. 2191-2197. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b10886](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10886) (cf. p. 148).

3-1. INTRODUCTION SUR L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

- STELSON, A. C., HONG, C. M., GROENENBOOM, M. C., LITTLE, C. A. E., BOOTH, J. C., ORLOFF, N. D., BERGMAN, R. G., RAYMOND, K. N., SCHWARZ, K. A., TOSTE, F. D. et LONG, C. J. (2019). « Measuring ion-pairing and hydration in variable charge supramolecular cages with microwave microfluidics ». *Communications Chemistry* 2.1, p. 1-10. DOI : [10.1038/s42004-019-0157-9](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0157-9) (cf. p. 150).
- STRASSER, D., GOULAY, F., BELAU, L., KOSTKO, O., KOH, C., CHAMBREAU, S. D., VAGHJANI, G. L., AHMED, M. et LEONE, S. R. (2010). « Tunable Wavelength Soft Photoionization of Ionic Liquid Vapors ». *The Journal of Physical Chemistry A* 114.2, p. 879-883. DOI : [10.1021/jp909727f](https://doi.org/10.1021/jp909727f) (cf. p. 153).
- SUN, Z., ZHANG, W., JI, M., HARTSOCK, R. et GAFFNEY, K. J. (2013). « Contact Ion Pair Formation between Hard Acids and Soft Bases in Aqueous Solutions Observed with 2DIR Spectroscopy ». *The Journal of Physical Chemistry B* 117.49, p. 15306-15312. DOI : [10.1021/jp4033854](https://doi.org/10.1021/jp4033854) (cf. p. 150).
- TAKEDA, H., HATTORI, M., NISHIZAWA, T., YAMASHITA, K., SHAH, S. T. A., CAFFREY, M., MATURANA, A. D., ISHITANI, R. et NUREKI, O. (2014). « Structural basis for ion selectivity revealed by high-resolution crystal structure of Mg²⁺ channel MgtE ». *Nature Communications* 5.1, p. 5374. DOI : [10.1038/ncomms6374](https://doi.org/10.1038/ncomms6374) (cf. p. 154).
- TALLEY, J. M., CERDA, B. A., OHANESSIAN, G. et WESDEMIOTIS, C. (2002). « Alkali Metal Ion Binding to Amino Acids Versus Their Methyl Esters : Affinity Trends and Structural Changes in the Gas Phase ». *Chemistry – A European Journal* 8.6, p. 1377-1388. DOI : [10.1002/1521-3765\(20020315\)8:6<1377::AID-CHEM1377>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020315)8:6<1377::AID-CHEM1377>3.0.CO;2-D) (cf. p. 152).
- TANDY, J., FENG, C., BOATWRIGHT, A., SARMA, G., SADOON, A. M., SHIRLEY, A., DAS NEVES RODRIGUES, N., CUNNINGHAM, E. M., YANG, S. et ELLIS, A. M. (2016). « Communication : Infrared spectroscopy of salt-water complexes ». *The Journal of Chemical Physics* 144.12, p. 121103. DOI : [10.1063/1.4945342](https://doi.org/10.1063/1.4945342) (cf. p. 154).
- UEJIO, J. S., SCHWARTZ, C. P., DUFFIN, A. M., DRISDELL, W. S., COHEN, R. C. et SAYKALLY, R. J. (2008). « Characterization of selective binding of alkali cations with carboxylate by x-ray absorption spectroscopy of liquid microjets ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105.19, p. 6809-6812. DOI : [10.1073/pnas.0800181105](https://doi.org/10.1073/pnas.0800181105) (cf. p. 150).
- VEGT, N. F. A. van der, HALDRUP, K., ROKE, S., ZHENG, J., LUND, M. et BAKKER, H. J. (2016). « Water-Mediated Ion Pairing : Occurrence and Relevance ». *Chemical Reviews* 116.13, p. 7626-7641. DOI : [10.1021/acs.chemrev.5b00742](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00742) (cf. p. 147, 149, 150).
- WEI, Z.-Y., YANG, L.-J., GONG, S.-Y., XU, H.-G., XU, X.-L., GAO, Y. Q. et ZHENG, W.-J. (2021). « Comparison of the Microsolvation of CaX₂ (X = F, Cl, Br, I) in Water : Size-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations ». *The Journal of Physical Chemistry A* 125.16, p. 3288-3306. DOI : [10.1021/acs.jpca.1c00573](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00573) (cf. p. 155).
- WEI, Z.-Y., YANG, L.-J., XU, H.-G., FAROOQ, U., XU, X.-L., GAO, Y.-Q. et ZHENG, W.-J. (2020). « Hydration processes of barium chloride : Size-selected anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations of BaCl₂-water clusters ». *The Journal of Chemical Physics* 153.13, p. 134301. DOI : [10.1063/5.0021991](https://doi.org/10.1063/5.0021991) (cf. p. 155).
- WINSTEIN, S., CLIPPINGER, E., FAINBERG, A. H. et ROBINSON, G. C. (1954). « Salt effects and ion-pairs in solvolysis 1 ». *Journal of the American Chemical Society* 76.9, p. 2597-2598. DOI : [10.1021/ja01638a093](https://doi.org/10.1021/ja01638a093) (cf. p. 145).
- XIE, F., TIKHONOV, D. S. et SCHNELL, M. (2024). « Electric nuclear quadrupole coupling reveals dissociation of HCl with a few water molecules ». *Science* 384.6703, p. 1435-1440. DOI : [10.1126/science.ado7049](https://doi.org/10.1126/science.ado7049) (cf. p. 154).
- ZHANG, W.-J., HOU, G.-L., WANG, P., XU, H.-G., FENG, G., XU, X.-L. et ZHENG, W.-J. (2015). « Microsolvation of sodium acetate in water : Anion photoelectron spectroscopy and ab initio calculations ». *The Journal of Chemical Physics* 143.5, p. 054302. DOI : [10.1063/1.4927668](https://doi.org/10.1063/1.4927668) (cf. p. 154).

Méthodologie pour l'étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium

Sommaire

3-2.1 Méthode expérimentale employée pour la caractérisation structurale des paires d'ions chargées isolées

3-2.1.1 La spectroscopie photodissociation infrarouge - *infrared photon dissociation* (IRPD)

3-2.1.2 Dispositif expérimental

3-2.1.3 Mise en œuvre expérimentale

3-2.2 Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées

3-2.2.1 Méthodologie générale des calculs

3-2.2.2 Description du niveau de calcul utilisé

3-2.2.3 Ensemble des structures initiales et optimisation de géométrie

3-2.2.4 Enthalpie libre des structures optimisées

3-2.2.5 Calcul des fréquences des structures optimisées

3-2.2.6 Calcul de la fréquence moyenne pondérée par l'énergie pour chaque famille

3-2.3 Méthodologie pour la comparaison entre les fréquences expérimentales et celles calculées

Bibliographie du chapitre 3-2

Ce chapitre détaille la méthodologie utilisée pour étudier la dissociation ionique des paires d'ions acétate de magnésium et de calcium induite par microhydratation. Il inclut une description du dispositif expérimental permettant la réalisation de la spectroscopie IRPD des paires d'ions microhydratées. Il fournit ensuite une explication de la méthodologie de l'étude théorique de la microhydratation, permettant une caractérisation structurale éclairée par comparaison avec les résultats expérimentaux.

L'ensemble de ces études a été mené en étroite collaboration avec l'équipe du Pr. Shun-ichi Ishiuchi et du Pr. Masaaki Fujii, qui ont notamment réalisé les spectres expéri-

mentaux. Cette collaboration a pris la forme de réunions bimensuelles qui m'ont permis de participer à la définition conjointe du programme de calcul, la restitution des résultats et des discussions sur la comparaison entre expérience et théorie. Cela a favorisé un processus itératif sur la méthodologie de l'étude théorique, facilitant ainsi l'interprétation des résultats.

3-2.1 Méthode expérimentale employée pour la caractérisation structurale des paires d'ions chargées isolées

Comme énoncé précédemment, les mesures spectroscopiques ont été réalisées par l'équipe du Pr. Shun-ichi Ishiuchi et du Pr. Masaaki Fujii avec le Dr. Keisuke Hirata, Hikaru Takayanagi et Yurika Hayakawa à Tokyo Institute of Technology dans le cadre d'un programme JSPS Core-to-core. Je n'ai pas participé à ces mesures expérimentales mais j'ai eu l'occasion de visiter le dispositif expérimental. Les expériences ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental, présenté ci-dessous, développé par cette équipe. Ce dispositif permet notamment d'étudier des systèmes chargés isolés et hydratés en phase gazeuse par spectroscopie laser infrarouge.

3-2.1.1 La spectroscopie IRPD

La technique utilisée ici pour obtenir les spectres infrarouges des agrégats chargés est la spectroscopie IRPD avec marquage par H₂ (WOLK et al., 2014).

La paire d'ions vaporisée est notée AB⁺ et nous supposons qu'il s'agit d'une paire d'ions monochargée. La formation des agrégats sera expliquée dans le paragraphe suivant, car elle dépend du dispositif expérimental. Dans cette approche, les agrégats de type (AB(H₂O)_p)⁺, préalablement formés, sont refroidis dans un piège cryogénique (à quelques kelvins), où l'on ajoute une ou plusieurs molécules de H₂. Ces molécules ont la particularité d'être chimiquement inertes pour l'agrégat, faiblement liées à l'agrégat initial et transparentes dans l'infrarouge. L'idée clé est que le complexe formé entre (AB(H₂O)_p)⁺ et les molécules de H₂ se dissocie facilement après l'absorption d'un seul photon infrarouge d'énergie $h\nu$, en résonance avec l'une des transitions vibrationnelles associées à AB⁺, de sorte que la réaction photo-induite soit :



Le spectre d'action, assimilable au spectre d'absorption linéaire, peut être obtenu en mesurant la quantité d'ions A(H₂O)_p(H₂)_{n-m}⁺ produits, généralement à l'aide d'un spectromètre de masse tandem, en fonction de la longueur d'onde, comme illustré à la figure 3-2.1. Ce schéma montre également que les ions ne sont produits que si l'énergie du photon correspond à une transition vibrationnelle. Le laser IR est introduit dans un piège cryogénique, puis le rendement des photofragments AB(H₂O)_p(H₂)_{n-m}⁺ est mesuré en fonction de la fréquence du laser IR. Comme les photofragments peuvent être formés

3-2.1. Méthode expérimentale employée pour la caractérisation structurale des paires d'ions chargées isolées

après l'absorption d'un seul photon, il est possible d'utiliser des lasers de table peu puissants couvrant une gamme de 600 à 4500 cm^{-1} dans l'infrarouge. Cette approche offre une alternative à la méthode **dissociation multiphotonique infrarouge - infrared multiphoton dissociation (IRMPD)**, qui requiert généralement des puissances plus élevées pouvant entraîner des problèmes de saturation. De plus, l'efficacité de fragmentation dépend des modes de vibration, ce qui fausse les intensités relatives des bandes d'absorption du spectre.

De plus, travailler à basse température (~ 4 K) présente l'avantage de figer le paysage conformationnel de l'ensemble des agrégats formés pour une taille d'agrégats donnée.

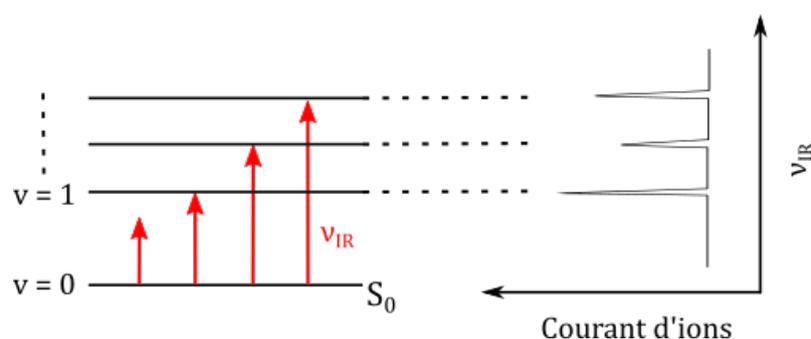


FIGURE 3-2.1 – Schéma explicatif de la spectroscopie IRPD. À gauche : transitions vibrationnelles possibles dans l'état électronique fondamental et à droite : spectre IR obtenu suivant la quantité d'ions fragments produits en fonction de la longueur d'onde.

3-2.1.2 Dispositif expérimental

La figure 3-2.2 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé dans cette étude. Ce dispositif est composé des éléments suivants, dans l'ordre de gauche à droite :

1. **Source d'ionisation par électronébuliseur - electrospray ionization (ESI)** : Génère les ions en phase gazeuse à partir d'une solution électrolytique.
2. **Premier guide d'ions hexapolaire** : Achemine l'ensemble des ions vers le premier analyseur de masse quadripolaire (Q-MS 1).
3. **Premier analyseur de masse quadripolaire (Q-MS 1)** : Effectue une première sélection des ions en fonction de leur rapport m/z : sélection de la paire d'ions.
4. **Déviateur d'ions** : Redirige les ions vers le deuxième guide d'ions hexapolaire.
5. **Deuxième guide d'ions hexapolaire** : Conduit les ions vers le piège où les agrégats se forment à 130 K.
6. **Piège de formation des agrégats** : Maintient les ions à 130 K pour former les agrégats en ajoutant de l'eau : microhydratation.
7. **Deuxième analyseur de masse quadripolaire (Q-MS 2)** : Sélectionne les agrégats en fonction de leur rapport m/z : analyse d'une étape particulière dans le processus de microsolvatation.

8. **Déviateur d'ions** : Redirige les ions vers le guide d'ions octopolaire.
9. **Guide d'ions octopolaire** : Achemine les ions vers le piège cryogénique.
10. **Piège cryogénique à 4 K (QIT)** : Refroidit les ions à 4 K et permet d'ajouter le dihydrogène qui vient se complexer aux agrégats.
11. **Spectromètre de masse à temps de vol** : Détecte les ions sortant du piège cryogénique, avec ou sans laser : détection de l'absorption.

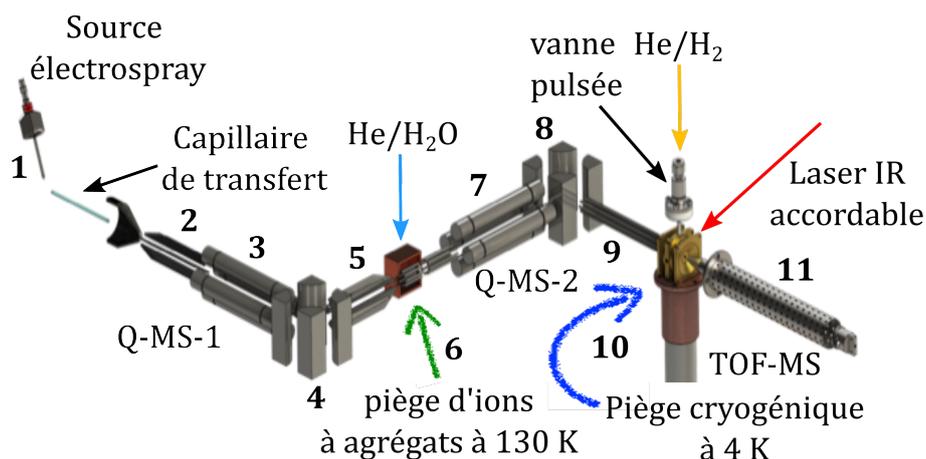


FIGURE 3-2.2 – Dispositif expérimental permettant de réaliser la spectroscopie IRPD des agrégats.

Le fonctionnement général du dispositif expérimental sera expliqué en prenant l'exemple des paires d'ions globalement monochargées d'acétate d'alcalinoterreux (Ca^{2+} , AcO^-) et (Mg^{2+} , AcO^-), qui sont les deux systèmes étudiés dans cette partie de la thèse.

3-2.1.3 Mise en œuvre expérimentale

Les paires d'ions (Ca^{2+} , AcO^-) ou (Mg^{2+} , AcO^-) sont introduites sous vide depuis une source ESI en partant d'une solution à $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le méthanol. Les ions désolvatés entrent dans un capillaire de transfert et sont collectés par un entonnoir à ions avant d'être dirigés vers le premier guide d'ions hexapolaire, qui les achemine vers Q-MS 1 permettant une sélection des ions en fonction de leur rapport m/z .

Une fois sélectionnés, les ions sont guidés vers le premier piège à ions. Ce piège permet la formation des agrégats à 130 K, avec l'introduction de vapeur d'eau accompagnée d'un gaz tampon (hélium). Les ions hydratés, $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ ou $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, sont ensuite sélectionnés en masse par Q-MS 2, puis introduits dans un piège à ions quadripolaire cryogénique.

Ce piège à ions quadripolaire cryogénique est refroidi à 4 K par un cryostat à cycle fermé d'hélium. Un gaz tampon ($\text{He} / \text{H}_2 - 80/20$) est injecté dans le piège à ions quadripolaire cryogénique via une vanne pulsée, permettant aux molécules de H_2 de se complexer aux ions hydratés, en moyenne 2 par ion. Un laser IR accordable (OPO/OPA : LaserVision) est ensuite introduit dans le piège à ions et est balayé sur la plage de la

3-2.2. Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées

transition d'élongation de C=O (de 1300 à 1800 cm^{-1}). Les ions fragments sont détectés par un spectromètre de masse à temps de vol - *time-of-flight mass spectrometer* (TOF-MS), et le signal d'ions est numérisé et intégré via un oscilloscope numérique. Finalement, les données sont collectées par l'ordinateur de pilotage et d'acquisition permettant d'obtenir *in fine* le spectre IRPD de l'agrégat sélectionné.

3-2.2 Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées

3-2.2.1 Méthodologie générale des calculs

La figure 3-2.3 résume la méthodologie générale appliquée qui est décrite dans cette section. On part de structures initiales, dont l'obtention et le choix sont détaillés dans la sous-section 3-2.2.3. La géométrie des structures est ensuite optimisée en utilisant une méthode DFT-D, avec le niveau de calcul précisé dans la sous-section 3-2.2.2. Pour chaque structure optimisée, les fréquences vibrationnelles harmoniques corrigées en fonction du mode de vibration des structures optimisées sont également déterminées au même niveau de calcul que l'optimisation de géométrie, comme indiqué dans la sous-section 3-2.2.5. Finalement, l'enthalpie libre à 130 K de chaque structure est calculée, comme expliqué dans la sous-section 3-2.2.4.

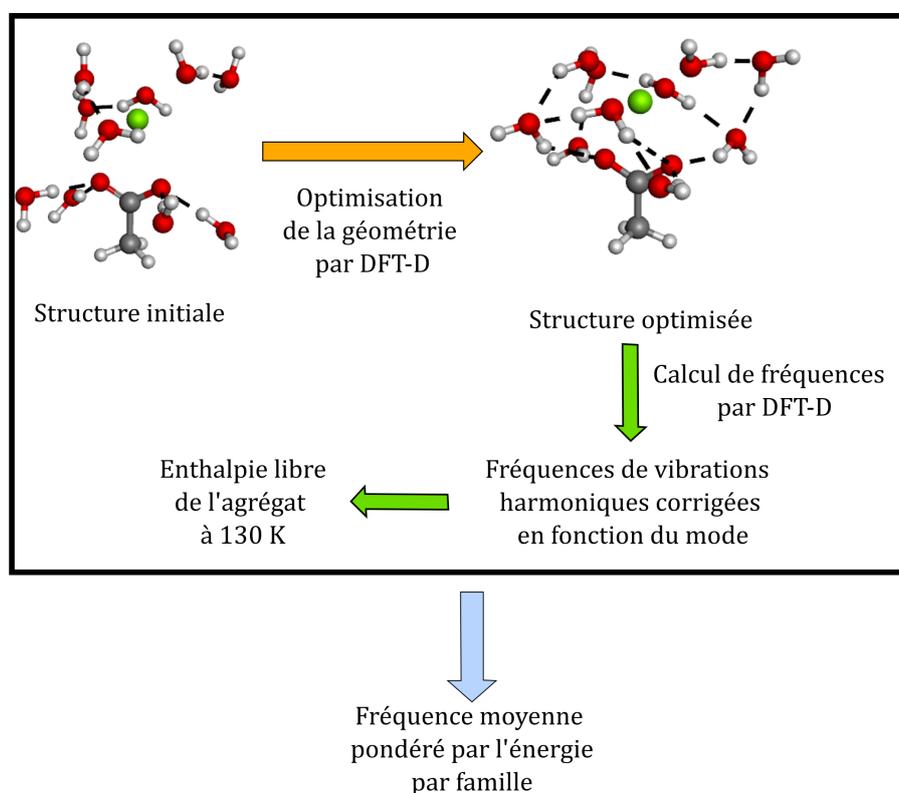


FIGURE 3-2.3 – Schéma de la méthodologie de calcul. Dans le cadre : calcul pour une structure dans une famille

Les structures optimisées sont d'abord classées en fonction du type d'appariement ionique obtenu après optimisation. Comme déjà abordé dans le [chapitre 3-1](#), trois groupes peuvent être définis selon le type d'appariement : **CIP bidentate (CIP-b)**, **CIP monodentate (CIP-m)** et **paire d'ions à solvant partagé - *solvent-shared ion pair* (SIP)**, comme montré sur la [figure 3-2.4](#). Cependant, comme l'ont montré DONON et al. (2021), chaque groupe ne constitue pas nécessairement un ensemble spectroscopique homogène en raison de la présence de molécules d'eau liées par liaison hydrogène au groupement carboxylate, qui sert de sonde spectroscopique. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces molécules d'eau pour obtenir des ensembles spectroscopiquement homogènes, appelés familles. Une famille dépend de l'environnement immédiat autour de la sonde spectroscopique, et donc en premier lieu de la coordination du groupement carboxylate, c'est-à-dire des interactions cation-anion et anion-eau. Le détail des familles, notamment concernant leur nomenclature, sera précisé dans le chapitre suivant.

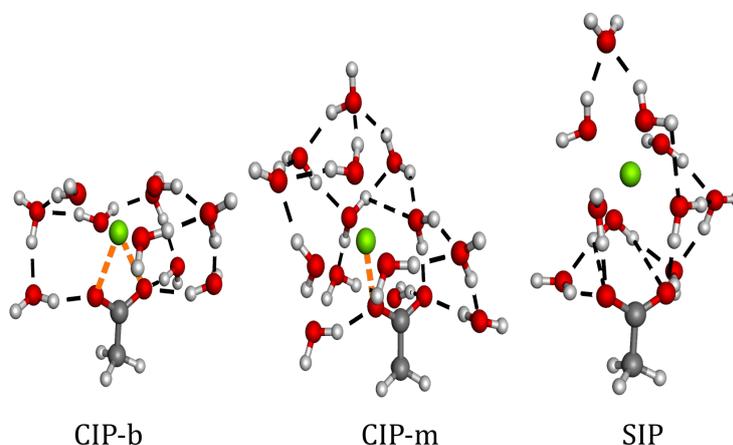


FIGURE 3-2.4 – Schéma des trois groupes possibles. En orange : interaction ionique et en noir : liaisons hydrogène

Nous ne cherchons pas à attribuer les modifications structurales dans les couches de solvant externes, car la sonde carboxylate y est peu sensible. De plus, l'incertitude énergétique, dont nous discuterons par la suite, rend cette tâche complexe. Compte tenu de ces facteurs, ainsi que de la complexité de la **surface d'énergie potentielle (SEP)**, la recherche du minimum d'énergie pour chaque taille d'agrégat présente donc peu d'intérêt. L'objectif est donc d'identifier des familles de structures, telles que définies précédemment, plutôt que d'obtenir une description complète de la structure. L'approche a ainsi été adaptée en conséquence. Notre travail s'est donc concentré sur l'obtention de la signature vibrationnelle théorique caractéristique de chaque famille pour chaque taille d'agrégats, plutôt que sur une connaissance exhaustive de la **SEP**.

Finalement, une fréquence moyenne pondérée par l'enthalpie libre a été calculée pour chaque famille, comme indiqué par la [figure 3-2.3](#). La pondération permet de tenir compte de l'incertitude énergétique. La méthode est détaillée dans la [sous-section 3-2.2.6](#). Pour ce faire, les agrégats ont été sélectionnés, avec au moins cinq par famille, afin de représenter toutes les familles pertinentes pour chaque taille d'agrégat étudiée. Cette sélection permet de simuler la variété des agencements de molécules d'eau au-delà de

3-2.2. Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées

la première couche de solvation. Celle-ci est fixée par la notion famille tandis que la variation au-delà est libre. La méthode de comparaison avec les valeurs expérimentales est expliquée dans la [section 3-2.3](#).

3-2.2.2 Description du niveau de calcul utilisé

Le niveau de calcul utilisé pour l'optimisation de géométrie des agrégats, le calcul des fréquences de vibrations harmoniques et de l'enthalpie libre est *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD* (WEIGEND, 2006; GRIMME et al., 2010; RAPPOPORT et FURCHE, 2010; GRIMME et al., 2011). Cette méthode de calcul a été employée avec le package TURBO-MOLE 7.1 (BALASUBRAMANI et al., 2020). Des méthodes de niveau similaire ont déjà montré leur efficacité pour étudier les paires d'ions microsolvatées (DONON, 2020; DONON et al., 2022).

Cette méthode repose sur la [théorie de la fonctionnelle de la densité - *density functional theory* \(DFT\)](#) (KOHN, 1999), complétée par un terme semi-empirique additionnel prenant en compte la dispersion pour mieux modéliser les interactions non covalentes en intégrant les forces de dispersion via le terme semi-empirique, essentiel pour la description des paires d'ions. Cette méthode est notée DFT-D (GRIMME et al., 2010). Afin de réduire les temps de calcul, l'approximation de la résolution d'identité (RI) (SIERKA et al., 2003) est utilisée pour le calcul des intégrales de Coulomb et nécessite l'emploi de bases auxiliaires. La méthode DFT-D offre des temps de calcul comparables à ceux de la méthode Hartree-Fock, mais cette dernière ne prend pas en compte la corrélation électronique, ce qui la rend moins précise. Les méthodes post-Hartree-Fock, bien qu'offrant une plus grande précision, sont beaucoup plus coûteuses en ressources de calcul et nécessitent des temps de calcul beaucoup plus longs. La méthode DFT-D représente donc un compromis optimal entre précision et rapidité de calcul pour nos systèmes possédant un grand nombre de degrés de liberté avec une prépondérance de liaisons non-covalentes dans leur structure.

La fonctionnelle utilisée est B97-D. Celle-ci a été modifiée pour que l'énergétique soit corrigée par les corrections de dispersion de Grimme (D3), avec un amortissement de Becke-Johnson (BJ), qui est une version ajustée de la correction D3 initiale afin de mieux modéliser les forces de dispersion à courte distance (GRIMME et al., 2016). Le terme abc permet de prendre en compte les interactions à trois corps. La fonctionnelle B97 est une fonctionnelle de type GGA (Generalized Gradient Approximation) (BECKE, 1997), où l'espace est divisé en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité électronique est considérée comme constante.

La base des orbitales atomiques utilisée est def2-TZVPPD, une base triple-zeta avec des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses (HELLWEG et RAPPOPORT, 2014). Elle représente un bon compromis entre précision et temps de calcul raisonnable. En effet, elle permet d'obtenir des valeurs quantitatives des fréquences, qui sont connues avec précision expérimentalement (quatre chiffres significatifs) sur des systèmes où les électrons sont intrinsèquement diffus, en particulier pour l'anion.

3-2.2.3 Ensemble des structures initiales et optimisation de géométrie

Les structures des agrégats $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ ont été optimisées pour $n = 10, 14$ et 18 au niveau de calcul *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD* en utilisant le package TURBOMOLE 7.1. On peut noter que le marquage par H_2 peut avoir un effet sur les fréquences de vibration pour des petites valeurs de n (DONON et al., 2022), mais n'ont pas été incluses pour ces grands agrégats. Effectivement, leur effet sur la fréquence $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ calculée s'est avéré négligeable sur ces systèmes plus grands, d'après quelques calculs effectués sur des structures choisies au hasard.

Les structures initiales ont été obtenues suivant une démarche en trois étapes où l'étape i) garantit un échantillonnage aléatoire de la surface, l'étape ii) permet de prendre en compte des structures pertinentes d'un système analogue et l'étape iii) permet de compléter les familles qui n'auraient pas suffisamment de représentants.

Chaque étape se concrétise par l'obtention de structures :

- i) À partir de structures optimisées au niveau *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP* pour des agrégats $(\text{Na}^+, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n > 14$) (DONON et al., 2021; HАВКА et al., 2019) précédemment obtenues après exploration de la surface d'énergie potentielle en utilisant une méthode de recherche de minimums globaux basée sur un algorithme de Monte-Carlo biaisé développé par Scheraga (PIELA et al., 1989) couplé au champ de force polarisable AMOEBA (LAURY et al., 2015), où Na^+ a été remplacé par Ca^{2+} et les molécules d'eau en excès ont été retirées de façon aléatoire.
- ii) À partir de structures optimisées au niveau *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP* précédemment obtenues pour des agrégats $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ pour $n = 10$ et 14 où Mg^{2+} a été remplacé par Ca^{2+} . (L'obtention des structures de $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ est expliqué dans le paragraphe suivant).
- iii) À partir de modifications guidées des agrégats $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ obtenus à partir des approches i) et ii).

Les structures initiales pour les agrégats $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ pour $n = 10$ et 14 ont été construites manuellement ou avec la méthode ii) présentée ci-dessus. Ces structures initiales ont été optimisées au niveau *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP* et publiées dans un premier temps dans TAKAYANAGI et al. (2023). L'ensemble a aussi été étendu avec des structures supplémentaires calculées au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*.

Comme expliqué dans la sous-section 3-2.2.1, cet échantillonnage a pour but de représenter, pour chaque taille d'agrégat, chaque famille pertinente pour la discussion à venir. Il est insuffisant de se contenter uniquement de la méthode i), car il est nécessaire que chaque famille possède un nombre suffisant de structures pour répondre aux critères que nous aborderons dans la section 3-2.3. Ainsi, des explorations manuelles ou éclairées sont nécessaires comme l'expriment les méthodes ii) et iii).

3-2.2.4 Enthalpie libre des structures optimisées

Pour les structures dont la géométrie a été optimisée au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*, l'énergie de la structure liée à la méthode a été calculée directement

3-2.2. Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées

à ce niveau. En revanche, pour les agrégats $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ optimisés au niveau *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP*, des calculs de l'énergie ont été réalisés au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*.

L'enthalpie libre ($\Delta G(T)$) a ensuite été déterminée à l'aide du module *freeh* de Turbomole, qui utilise la physique statistique pour déterminer les grandeurs thermodynamiques à partir des grandeurs moléculaires, dans l'approximation harmonique et du gaz idéal. $\Delta G(T)$ a été calculée à 130 K, la température à laquelle les agrégats sont formés dans l'expérience.

Les résultats des calculs d'enthalpies libres sont donnés dans l'**annexe B**. Dans ces tableaux, l'enthalpie libre donnée est relative en prenant pour référence la structure de plus basse énergie par taille d'agrégat. Pour les calculs de fréquences pondérés expliqués un peu plus loin, les enthalpies libres utilisées ont pour référence la structure de plus basse énergie dans une famille.

3-2.2.5 Calcul des fréquences des structures optimisées

Pour chaque structure optimisée, les fréquences de vibration sont calculées au même niveau que l'optimisation de géométrie, soit *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP* ou *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*, en utilisant l'approximation harmonique avec le package Turbomole 7.1.

Pour comparer ces résultats à ceux obtenus expérimentalement, il est essentiel de prendre en compte les effets anharmoniques. Nous avons choisi d'appliquer une correction empirique par mode de vibration. Cela permet de corriger les fréquences harmoniques des erreurs systématiques commises par le calcul, ce qui inclut en particulier l'essentiel des effets anharmoniques. En l'absence de corrections spécifiques pour les modes d'élongation du carboxylate dans la littérature, des fonctions d'échelle pour ce mode ont été déterminées à partir d'un ensemble d'études expérimentales et théoriques de divers systèmes en phase gazeuse. Ces systèmes présentent des groupements carboxylates dans différents environnements : libres ou associés à des cations simplement ou doublement chargés. Parmi ces systèmes, on retrouve des acides aminés zwitterioniques liés à un cation (DRAYß et al., 2009; DRAYSS et al., 2010; KAPOTA et al., 2004), des acides aminés interagissant avec des cations alcalino-terreux (DUNBAR et al., 2007; BUSH et al., 2008; DUNBAR et al., 2009; DUNBAR et al., 2010), des acides aminés et acides déprotonés fournissant des fréquences pour le carboxylate libre (OOMENS et al., 2009; STEILL et OOMENS, 2009), ainsi que des paires d'ions carboxylate-cation alcalin (HABKA et al., 2016; HABKA et al., 2019).

L'objectif est d'établir une corrélation entre la fréquence expérimentale et la fréquence calculée à l'aide des méthodes *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP* ou *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*. En traçant la fréquence calculée en fonction de la fréquence expérimentale, on voit que ces fréquences sont corrélées selon une loi affine sur l'ensemble du domaine considéré pour le mode d'élongation antisymétrique du groupement carboxylate. On peut en déduire les paramètres de la fonction d'échelle par ajustement des fréquences harmoniques calculées sur les fréquences expérimentales, comme illustré dans la **figure 3-2.5**. À partir de cet ajustement, il est possible de déterminer l'incertitude sur

les fréquences corrigées grâce à l'écart-type. On obtient ainsi une incertitude d'environ 7 cm^{-1} , ce qui reflète la bonne précision de l'accord entre l'expérience et la théorie attendue avec cette méthode et cette approche de calcul.

Grâce à ces ajustements, les fréquences théoriques harmoniques peuvent être corrigées. Ainsi, avec le niveau *RI-DFT-D3/dhf-TZVPP*, en assimilant le nombre d'onde à une fréquence, on obtient, en cm^{-1} , $f = 0,9272 \times f_0 + 37,9$, et avec le niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*, $f = 0,94621 \times f_0 + 109,1$, où f est la fréquence théorique corrigée et f_0 la fréquence théorique harmonique.

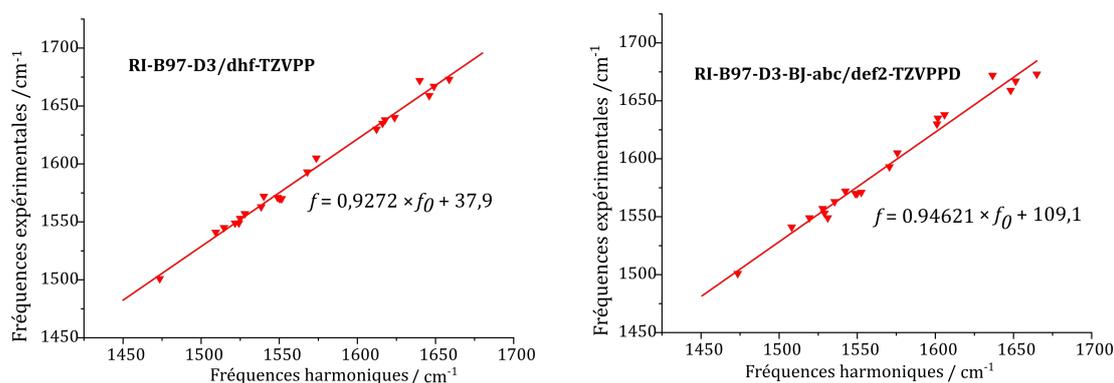


FIGURE 3-2.5 – Graphique des fréquences expérimentales des modes d'élongation antisymétrique du carboxylate en fonction des fréquences harmoniques calculées à gauche au niveau *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et à droite au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*, avec les droites correspondant aux fonctions d'échelle.

Cette correction a permis de calculer l'ensemble des fréquences f présentées dans l'annexe B.

3-2.2.6 Calcul de la fréquence moyenne pondérée par l'énergie pour chaque famille

Les fréquences moyennes (F) pour chaque famille et chaque taille d'agrégat ont été calculées en faisant la moyenne des fréquences pondérées par l'enthalpie libre. La pondération est déterminée à l'aide d'une fonction d'erreur qui prend en compte l'erreur typique attendue pour le niveau de calcul utilisé comme expliqué ci-dessous.

En effet, malgré le niveau de calcul élevé et les conditions d'équilibres thermiques à 130 K imposées dans l'expérience pour produire et caractériser des structures de basse énergie, il est nécessaire de considérer cette interface expérience-théorie avec précaution et d'interpréter les jeux de données en conséquence. Tout d'abord, l'incertitude sur l'énergie n'est pas connue avec précision et provient en grande partie de connaissances empiriques. La valeur généralement admise comme incertitude relative est $\sim 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette incertitude doit être considérée comme l'erreur minimale que les niveaux *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* et *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD* peuvent atteindre. Deuxièmement, l'expérience produit une distribution de structures qui devrait corres-

3-2.2. Méthode théorique employée pour la caractérisation structurales des paires d'ions chargées isolées

pondre à celle d'un équilibre thermodynamique à 130 K. Ainsi, plusieurs structures de basse énergie peuvent contribuer aux spectres IR enregistrés. Pour ces raisons, on estime que toutes les structures dans la fenêtre d'énergie de 0 à $\sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ doivent être considérées comme équiprobables pour interpréter les expériences. En revanche, des structures de très hautes énergies sont peu représentatives, et ne doivent pas être considérées.

Pour tenir compte de la distribution énergétique des différentes structures i au sein d'une même famille composée de n structures, le coefficient de pondération w_i de chacune a été calculé avec la formule suivante :

$$w_i = \frac{1 - \text{signe}(\Delta G_i - \Delta G_c) \times \text{erf}(|\Delta G_i - \Delta G_c| \times \beta)}{2 \times \alpha} \quad (3-2.1)$$

Où erf est la fonction d'erreur, ΔG_i est l'énergie libre de la structure considérée à 130 K, ΔG_c est l'enthalpie libre de coupure, β est le coefficient de courbure et α est le coefficient de correction. Les paramètres ont été choisis pour que les structures en-dessous de $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aient un poids proche de 1 et que les structures au-delà de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ soient fortement pénalisées par un poids beaucoup plus faible ($< 0,5$). Un exemple de la représentation du poids en fonction de l'enthalpie libre pour toutes les structures pour la famille 3|2 du groupe SIP pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=18}$ est montré dans la figure 3-2.6.

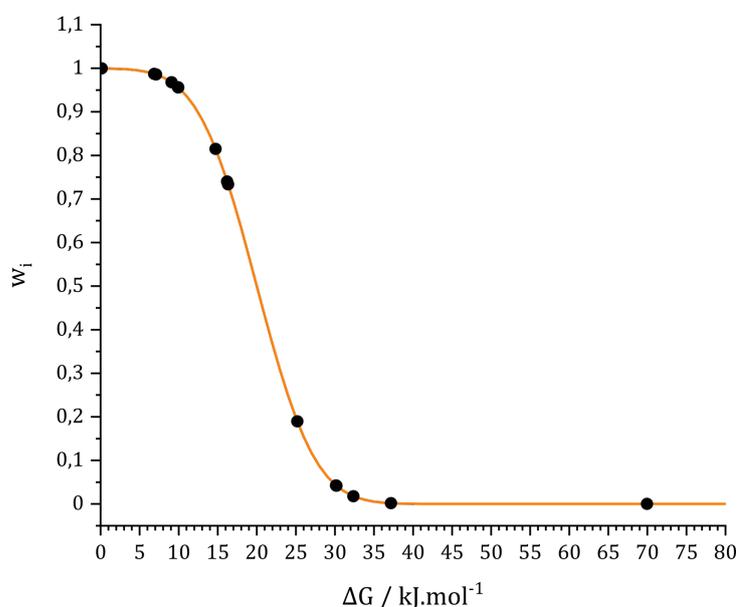


FIGURE 3-2.6 – Représentation du poids w_i en fonction de l'enthalpie libre ΔG_i pour la famille 3|2 du groupe SIP pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=18}$. Courbe théorique en orange avec $\Delta G_c = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\beta = 1,2$ et point calculée en noir.

La fréquence moyenne pondérée par l'énergie pour chaque famille est alors calculée par la formule suivante :

$$F = \sum_i^n w_i f_i \quad (3-2.2)$$

3-2.3 Méthodologie pour la comparaison entre les fréquences expérimentales et celles calculées

L'objectif est de comparer la fréquence expérimentale à F pour une famille, pour une taille d'agrégat donnée, afin de déterminer quelle famille correspond aux agrégats sondés. Pour cela, on s'appuie sur la dispersion des fréquences de chaque famille pour calculer un écart-type σ . Deux intervalles de fluctuations peuvent alors être définis : $F + \sigma$ et $F + 2\sigma$, qui contiennent respectivement environ 65 % et 95 % des valeurs calculées. Les valeurs expérimentales sont ensuite comparées à ces deux intervalles pour estimer la probabilité d'attribution, sachant que le premier intervalle donne probabilité d'attribution plus grande que le second.

Cependant, étant donné le nombre parfois restreint de structures dans certaines familles, d'autres critères doivent également être pris en compte pour s'assurer d'une attribution finale relativement indépendante de l'échantillon choisi initialement. Dans un premier temps, l'intervalle de fréquences peut être agrandi en prenant celui représenté par la fréquence minimale f_{\min} et la fréquence maximale f_{\max} .

De plus, afin de garantir une attribution correcte, il est nécessaire que l'évolution de la fréquence au sein d'une même famille suive la même tendance que celle observée expérimentalement lors du changement de la taille des agrégats. Enfin, l'objectif est de rationaliser les changements spectroscopiques suite à l'ajout de molécules d'eau en fonction des modifications dans la première sphère de coordination du carboxylate dans le but d'obtenir un mécanisme de la dissociation ionique. Ainsi, chaque étape doit être attribuée à une réaction élémentaire comme nous pourrons le voir par la suite.

Bibliographie du chapitre 3-2

- BALASUBRAMANI, S. G., CHEN, G. P., CORIANI, S., DIEDENHOFEN, M., FRANK, M. S., FRANZKE, Y. J. et al. (2020). « TURBOMOLE : Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations ». *The Journal of Chemical Physics* 152.18, p. 184107. DOI : [10.1063/5.0004635](https://doi.org/10.1063/5.0004635) (cf. p. 171).
- BECKE, A. D. (1997). « Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals ». *The Journal of Chemical Physics* 107.20, p. 8554-8560. DOI : [10.1063/1.475007](https://doi.org/10.1063/1.475007) (cf. p. 171).
- BUSH, M. F., OOMENS, J., SAYKALLY, R. J. et WILLIAMS, E. R. (2008). « Effects of Alkaline Earth Metal Ion Complexation on Amino Acid Zwitterion Stability : Results from Infrared Action Spectroscopy ». *Journal of the American Chemical Society* 130.20, p. 6463-6471. DOI : [10.1021/ja711343q](https://doi.org/10.1021/ja711343q) (cf. p. 173).
- DONON, J. (2020). « Caractérisation de paires d'ions par spectroscopies IR, UV et rayons X, interprétées par calculs de chimie quantique ». These de doctorat. université Paris-Saclay (cf. p. 171).
- DONON, J., BARDAUD, J.-X., BRENNER, V., ISHIUCHI, S.-I., FUJII, M. et GLOAGUEN, E. (2022). « Stepwise dissociation of ion pairs by water molecules : cation-dependent separation mechanisms between carboxylate and alkali-earth metal ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.20, p. 12121-12125. DOI : [10.1039/D2CP01158A](https://doi.org/10.1039/D2CP01158A) (cf. p. 171, 172).
- DONON, J., HABKA, S., VERY, T., CHARNAY-POUGET, F., MONS, M., AITKEN, D. J., BRENNER, V. et GLOAGUEN, E. (2021). « Ion Pair Supramolecular Structure Identified by ATR-FTIR Spectroscopy and Simulations in Explicit Solvent ». *ChemPhysChem* 22.23, p. 2442-2455. DOI : [10.1002/cphc.202100565](https://doi.org/10.1002/cphc.202100565) (cf. p. 170, 172).
- DRAYß, M. K., BLUNK, D., OOMENS, J., GAO, B., WYTTENBACH, T., BOWERS, M. T. et SCHÄFER, M. (2009). « Systematic Study of the Structures of Potassiated Tertiary Amino Acids : Salt Bridge Structures Dominate ». *The Journal of Physical Chemistry A* 113.34, p. 9543-9550. DOI : [10.1021/jp903036t](https://doi.org/10.1021/jp903036t) (cf. p. 173).
- DRAYSS, M. K., ARMENTROUT, P., OOMENS, J. et SCHÄFER, M. (2010). « IR spectroscopy of cationized aliphatic amino acids : Stability of charge-solvated structure increases with metal cation size ». *International Journal of Mass Spectrometry* 297.1-3, p. 18-27. DOI : [10.1016/j.ijms.2010.04.010](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.04.010) (cf. p. 173).
- DUNBAR, R. C., HOPKINSON, A. C., OOMENS, J., SIU, C.-K., SIU, K. W. M., STEILL, J. D., VERKERK, U. H. et ZHAO, J. (2009). « Conformation Switching in Gas-Phase Complexes of Histidine with Alkaline Earth Ions ». *The Journal of Physical Chemistry B* 113.30, p. 10403-10408. DOI : [10.1021/jp903064w](https://doi.org/10.1021/jp903064w) (cf. p. 173).
- DUNBAR, R. C., POLFER, N. C. et OOMENS, J. (2007). « Gas-Phase Zwitterion Stabilization by a Metal Dication ». *Journal of the American Chemical Society* 129.47, p. 14562-14563. DOI : [10.1021/ja076131i](https://doi.org/10.1021/ja076131i) (cf. p. 173).
- DUNBAR, R. C., STEILL, J. D. et OOMENS, J. (2010). « Cationized phenylalanine conformations characterized by IRMPD and computation for singly and doubly charged ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.41, p. 13383. DOI : [10.1039/c0cp00784f](https://doi.org/10.1039/c0cp00784f) (cf. p. 173).
- GRIMME, S., ANTONY, J., EHRLICH, S. et KRIEG, H. (2010). « A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu ». *The Journal of Chemical Physics* 132.15, p. 154104. DOI : [10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344) (cf. p. 171).
- GRIMME, S., EHRLICH, S. et GOERIGK, L. (2011). « Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory ». *Journal of Computational Chemistry* 32.7, p. 1456-1465. DOI : [10.1002/jcc.21759](https://doi.org/10.1002/jcc.21759) (cf. p. 171).
- GRIMME, S., HANSEN, A., BRANDENBURG, J. G. et BANNWARTH, C. (2016). « Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods ». *Chemical Reviews* 116.9, p. 5105-5154. DOI : [10.1021/acs.chemrev.5b00533](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00533) (cf. p. 171).
- HABKA, S., BRENNER, V., MONS, M. et GLOAGUEN, E. (2016). « Gas-Phase Spectroscopic Signatures of Carboxylate-Li⁺ Contact Ion Pairs : New Benchmarks For Characterizing Ion Pairing in Solution ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7.7, p. 1192-1197. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.6b00454](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00454) (cf. p. 173).

3-2. MÉTHODOLOGIE POUR L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

- HABKA, S., VERY, T., DONON, J., VAQUERO-VARA, V., TARDIVEL, B., CHARNAY-POUGET, F., MONS, M., AITKEN, D. J., BRENNER, V. et GLOAGUEN, E. (2019). « Identification of ion pairs in solution by IR spectroscopy : crucial contributions of gas phase data and simulations ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.24, p. 12798-12805. DOI : [10.1039/C9CP00700H](https://doi.org/10.1039/C9CP00700H) (cf. p. 172, 173).
- HELLWEG, A. et RAPPOPORT, D. (2014). « Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.2, p. 1010-1017. DOI : [10.1039/C4CP04286G](https://doi.org/10.1039/C4CP04286G) (cf. p. 171).
- KAPOTA, C., LEMAIRE, J., MAÎTRE, P. et OHANESSIAN, G. (2004). « Vibrational Signature of Charge Solvation vs Salt Bridge Isomers of Sodiated Amino Acids in the Gas Phase ». *Journal of the American Chemical Society* 126.6, p. 1836-1842. DOI : [10.1021/ja036932v](https://doi.org/10.1021/ja036932v) (cf. p. 173).
- KOHN, W. (1999). « Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals ». *Reviews of Modern Physics* 71.5, p. 1253-1266. DOI : [10.1103/RevModPhys.71.1253](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253) (cf. p. 171).
- LAURY, M. L., WANG, L.-P., PANDE, V. S., HEAD-GORDON, T. et PONDER, J. W. (2015). « Revised Parameters for the AMOEBA Polarizable Atomic Multipole Water Model ». *The Journal of Physical Chemistry. B* 119.29, p. 9423-9437. DOI : [10.1021/jp510896n](https://doi.org/10.1021/jp510896n) (cf. p. 172).
- OOMENS, J., STEILL, J. D. et REDLICH, B. (2009). « Gas-Phase IR Spectroscopy of Deprotonated Amino Acids ». *Journal of the American Chemical Society* 131.12, p. 4310-4319. DOI : [10.1021/ja807615v](https://doi.org/10.1021/ja807615v) (cf. p. 173).
- PIELA, L., KOSTROWICKI, J. et SCHERAGA, H. A. (1989). « On the multiple-minima problem in the conformational analysis of molecules : deformation of the potential energy hypersurface by the diffusion equation method ». *The Journal of Physical Chemistry* 93.8, p. 3339-3346. DOI : [10.1021/j100345a090](https://doi.org/10.1021/j100345a090) (cf. p. 172).
- RAPPOPORT, D. et FURCHE, F. (2010). « Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations ». *The Journal of Chemical Physics* 133.13, p. 134105. DOI : [10.1063/1.3484283](https://doi.org/10.1063/1.3484283) (cf. p. 171).
- SIERKA, M., HOGEKAMP, A. et AHLRICH, R. (2003). « Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation ». *The Journal of Chemical Physics* 118.20, p. 9136-9148. DOI : [10.1063/1.1567253](https://doi.org/10.1063/1.1567253) (cf. p. 171).
- STEILL, J. D. et OOMENS, J. (2009). « Action Spectroscopy of Gas-Phase Carboxylate Anions by Multiple Photon IR Electron Detachment/Attachment ». *The Journal of Physical Chemistry A* 113.17, p. 4941-4946. DOI : [10.1021/jp807710y](https://doi.org/10.1021/jp807710y) (cf. p. 173).
- TAKAYANAGI, H., BARDAUD, J.-X., HIRATA, K., BRENNER, V., GLOAGUEN, E., ISHIUCHI, S.-i. et FUJII, M. (2023). « Stepwise hydration of $[\text{CH}_3\text{COOMg}^+]$ studied by cold ion trap infrared spectroscopy : insights into interactions in the magnesium channel selection filters ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 25.35, p. 23923-23928. DOI : [10.1039/D3CP00992K](https://doi.org/10.1039/D3CP00992K) (cf. p. 172).
- WEIGEND, F. (2006). « Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.9, p. 1057-1065. DOI : [10.1039/B515623H](https://doi.org/10.1039/B515623H) (cf. p. 171).
- WOLK, A. B., LEAVITT, C. M., GARAND, E. et JOHNSON, M. A. (2014). « Cryogenic Ion Chemistry and Spectroscopy ». *Accounts of Chemical Research* 47.1, p. 202-210. DOI : [10.1021/ar400125a](https://doi.org/10.1021/ar400125a) (cf. p. 166).

Étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium

Sommaire

3-3.1 Systèmes étudiés : Quoi et Comment ?

3-3.2 Spectroscopie vibrationnelle de l'acétate de calcium et de magnésium microhydratés

3-3.2.1 Spectres infrarouges expérimentaux et évolution spectroscopique

3-3.2.2 Analyse par chimie numérique

3-3.3 Attribution et conséquences

3-3.3.1 Méthodologie pour l'attribution des transitions spectroscopiques

3-3.3.2 Attribution pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$: vers un mécanisme de dissociation induit par l'eau

3-3.3.3 Attribution pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$

Bibliographie du chapitre 3-3

Ce chapitre traite de la dissociation ionique induite par la microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium. L'étude explore les effets de l'ajout progressif de molécules d'eau autour des ions dans ces systèmes. La spectroscopie laser par *photo-dissociation infrarouge - infrared photon dissociation (IRPD)* des agrégats $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$, combinée à des calculs de fréquences au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/TZVPPD*, a permis d'identifier l'évolution structurale des agrégats en fonction du nombre de molécules d'eau. Les résultats principaux montrent que l'ajout de molécules d'eau réduit progressivement les interactions ioniques, entraînant des modifications structurales dans l'appariement ionique ainsi que dans la coordination du carboxylate. Un mécanisme de dissociation ionique spécifique à chaque ion, suivant des réactions élémentaires, a ainsi pu être mis en évidence.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans deux articles durant ma thèse : TAKAYANAGI et al. (2023) et BARDAUD et al. (2024).

3-3.1 Systèmes étudiés : Quoi et Comment ?

L'objectif de cette étude est d'examiner la microsolvatation des paires d'ions mono-chargés par l'ajout successif de molécules d'eau. Les deux systèmes de paires d'ions étudiés, présentés à la [figure 3-3.1](#), sont l'acétate de calcium (Ca^{2+} , AcO^-) et l'acétate de magnésium (Mg^{2+} , AcO^-). Ces systèmes partagent le même anion, l'acétate (ou éthanoate), qui est la base conjuguée de l'acide acétique (acide éthanoïque). En revanche, ils diffèrent par leurs cations : le calcium et le magnésium, deux éléments de la famille des alcalino-terreux situés dans la deuxième colonne du tableau périodique. Bien qu'ils possèdent la même charge de +2, ils se distinguent notamment par leur rayon ionique : 72 pm pour Mg^{2+} et 99 pm pour Ca^{2+} (SHANNON, 1976). D'après les structures optimisées, montrées à la [figure 3-3.1](#), on observe qu'en raison de la différence de taille des cations, la distance O-M est plus grande lorsque $M = \text{Ca}^{2+}$ qu'avec Mg^{2+} . De plus, on constate que suite à la formation liaison ionique, l'angle $\widehat{\text{OCO}}$ est plus petit lorsque le groupement carboxylate est lié à un cation.

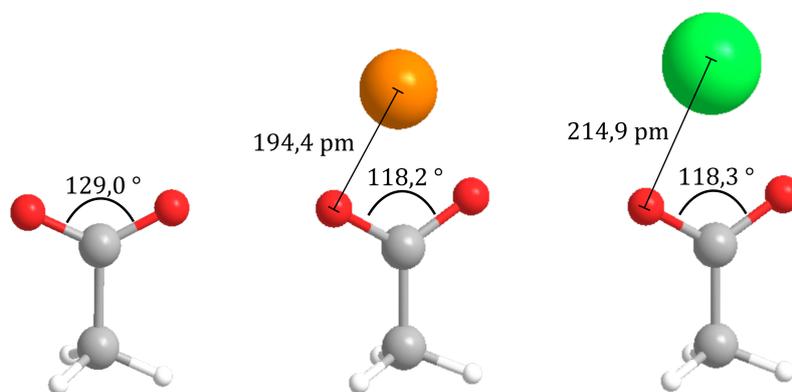


FIGURE 3-3.1 – Structures de l'acétate de magnésium (à gauche) et de calcium (à droite) optimisées au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*.

Pour étudier la microhydratation de ces paires d'ions, il est essentiel de disposer d'une sonde vibrationnelle locale, sensible à l'environnement et facilement accessible spectroscopiquement. Dans ce contexte, le groupement carboxylate (COO^-) s'avère être une sonde particulièrement intéressante (BLOM et al., 2007; DEPALMA et al., 2017; DONON et al., 2022). En effet, ce groupement est particulièrement sensible aux changements structuraux de la paire d'ions qui se produisent lors du processus de dissociation ionique, induit par l'ajout progressif de molécules d'eau, comme nous le discuterons par la suite. Grâce à cette sonde, il est possible de mieux comprendre les mécanismes de dissociation, offrant ainsi un aperçu détaillé des processus de microhydratation des paires d'ions étudiées.

Pour sonder vibrationnellement le groupement carboxylate, la spectroscopie **IRPD**, comme détaillé dans le [chapitre 3-2](#), se révèle être une technique adéquate. Elle permet d'obtenir le spectre infrarouge de systèmes isolés. L'objectif est de sonder les modes d'élongation du carboxylate qui se situe dans la gamme de 1400 à 1700 cm^{-1} . Dans cette zone, deux modes d'élongation sont visibles : le mode symétrique ($\nu_s(\text{CO}_2^-)$) et le mode

antisymétrique ($\nu_a(\text{CO}_2^-)$). Dans cette gamme spectrale, on observe également les modes de pliage dans le plan du groupement méthyle (CH_3) et des molécules d'eau (H_2O). Ces modes sont souvent mélangés entre eux. Néanmoins, le mode d'élongation antisymétrique du carboxylate présente peu de couplage avec les autres modes, comme l'ont montré DEPALMA et al. (2017) et DONON et al. (2022), ce qui en fait le mode idéal pour l'investigation que nous souhaitons mener.

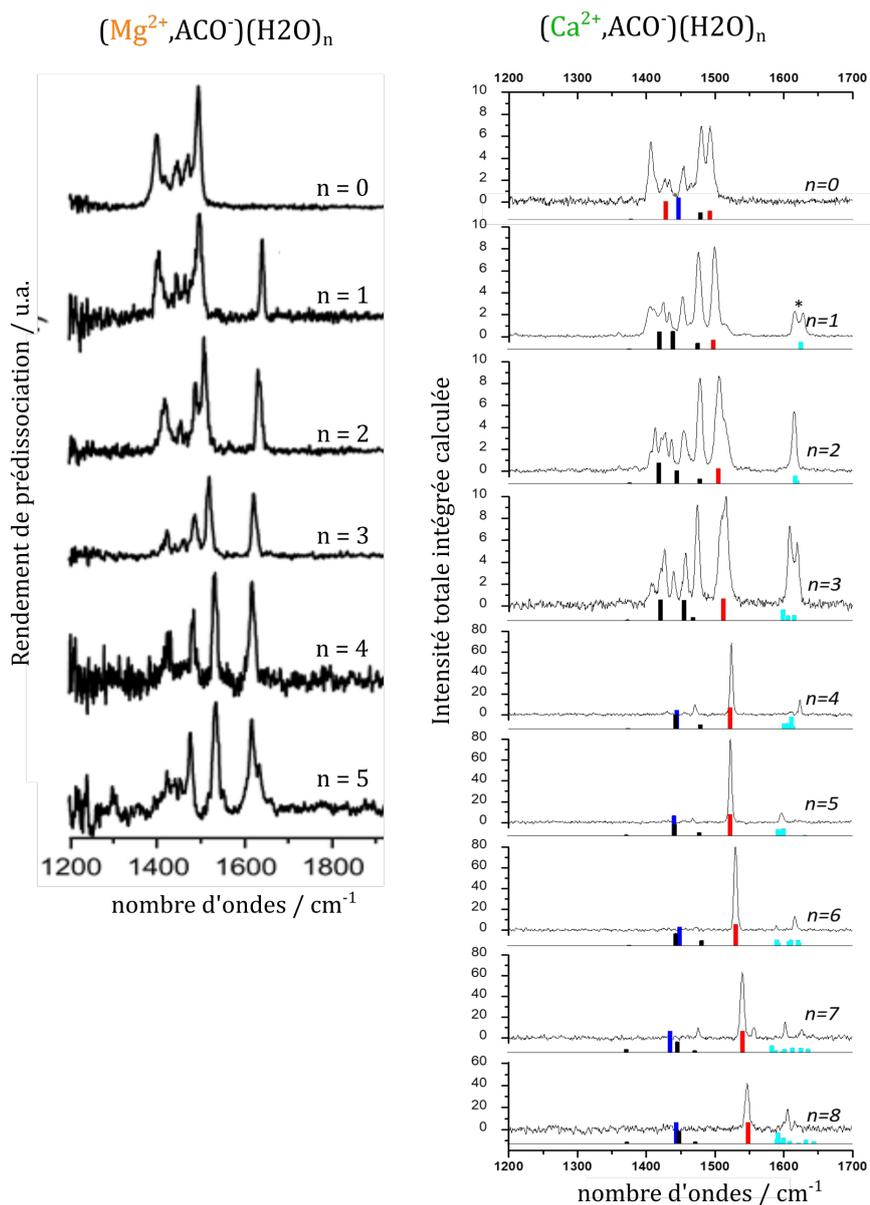


FIGURE 3-3.2 – Spectres IRPD des agrégats de $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5}$ (à gauche) et $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$ (à droite) sélectionnés en masse et marqués par H_2 . Pour Ca^{2+} , L'attribution des modes de vibrations résultant d'une analyse de décomposition en modes normaux est indiquée par un code couleur : $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ (rouge), $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ (bleu), $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (bleu clair) et autres (noir). Adaptés de DEPALMA et al. (2017) et DONON et al. (2022).

Le début de la microhydratation de ces paires d'ions a été exploré par spectroscopie IRPD, marquée par H_2 . Le système $(Mg^{2+}, AcO^-)(H_2O)_n$ a été étudié pour des valeurs de n allant de 0 à 5 par DEPALMA et al. (2017), tandis que le système $(Ca^{2+}, AcO^-)(H_2O)_n$ a été analysé pour n allant de 0 à 8 par DONON et al. (2022). L'ensemble de ces spectres est présenté dans la figure 3-3.2.

Pour les deux systèmes, le premier spectre ($n = 0$) correspond à celui de la paire d'ions seule, qui est une *paire d'ions de contact - contact ion pair (CIP)*. En ajoutant progressivement des molécules d'eau, on observe une évolution des fréquences de vibration :

- Dans le cas du système $(Mg^{2+}, AcO^-)(H_2O)_{n=0-5}$, DEPALMA et al. (2017) notent qu'à partir de $n = 5$, des liaisons hydrogène commencent à se former suite à l'apparition de bandes larges autour de $3100-3500\text{ cm}^{-1}$ (non montré sur la figure 3-3.2) suggérant le début de la formation de la seconde sphère de solvation. Cela indique qu'entre $n = 1$ et 4, les molécules d'eau s'organisent autour du magnésium pour constituer la première sphère de solvation. Cela confirme que l'ion magnésium Mg^{2+} possède un environnement hexacoordonné au maximum.
- Pour $(Ca^{2+}, AcO^-)(H_2O)_{n=0-8}$, DONON et al. (2022) montrent qu'en suivant l'évolution de l'élongation antisymétrique de COO^- et en la comparant à des structures calculées par chimie quantique, les molécules d'eau entre $n = 1$ et 4 remplissent la première sphère de solvation du calcium et restent trop éloignées du groupe carboxylate pour former des liaisons hydrogène fortes avec et aussi entre elles. La cinquième molécule d'eau commence à occuper la deuxième sphère de solvation du calcium et à former un réseau de liaisons hydrogènes comme observé avec Mg^{2+} . Pour $n \geq 6$, les molécules d'eau remplissent à la fois la deuxième sphère de solvation du calcium et la première sphère de solvation du carboxylate, établissant ainsi un réseau de liaisons hydrogène autour de la paire d'ions, comme illustré sur la figure 3-3.3.

Il est possible de rationaliser l'évolution de $\nu_a(CO_2^-)$. Comme l'expliquent DONON et al. (2022) pour Ca^{2+} , en se basant sur les structures des agrégats montrées sur la figure 3-3.3, le décalage vers le bleu de $\nu_a(CO_2^-)$ observé pour les agrégats de taille $n = 0-4$ et $n = 5-8$ reflètent un affaiblissement progressif de la liaison ionique dû à l'hydratation, accompagné d'une augmentation de la distance cation-anion. Ce phénomène indique une relaxation des groupes carboxylates (augmentation de l'angle \widehat{OCO} pour tendre vers celui du groupement carboxylate libre), induit par la diminution de la force de liaison ionique. Cependant, lors du passage de $n = 4$ à $n = 5$, une exception se produit : la cinquième molécule d'eau, en se plaçant dans la deuxième couche de coordination du cation, n'entraîne ni décalage vers le bleu de $\nu_a(CO_2^-)$, ni augmentation significative de la distance cation-anion. Il est intéressant de noter des analogies dans le début du processus de microsolvatation par des molécules d'eau pour ces deux systèmes, ce qui suggère que les explications précédentes puissent également s'appliquer à Mg^{2+} .

Les données de ces spectres seront utilisées pour analyser l'évolution des fréquences de l'élongation antisymétrique du COO^- en fonction du nombre de molécules d'eau entourant la paire d'ions. L'objectif expérimental est de poursuivre l'étude spectroscopique en augmentant la taille des agrégats, par l'ajout successif de molécules d'eau. Il s'agit de déterminer si des changements spectroscopiques se produisent. Ces derniers pouvant

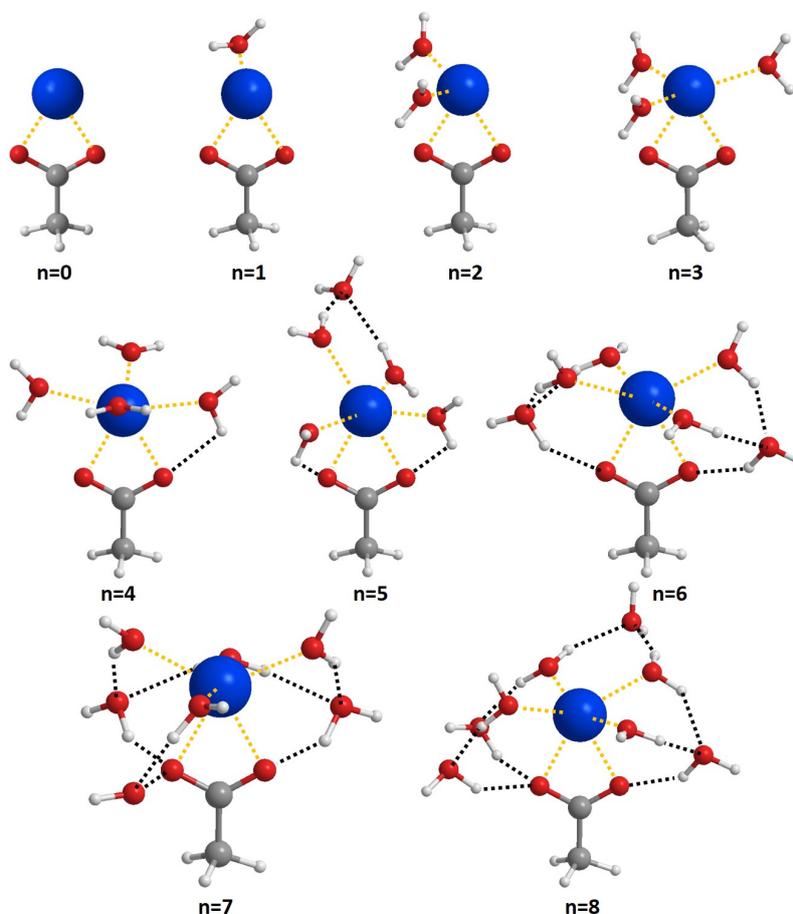


FIGURE 3-3.3 – Structures calculées des agrégats de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$ par *RI-B97-D3/dhf-TZVPP*. En pointillé noir : liaisons hydrogènes et en pointillé orange : lien entre le cation et sa première sphère de solvatation.

être interprétés comme des évolutions structurales au sein des agrégats composés du cation, de l'acétate et des molécules d'eau, et allant potentiellement jusqu'à une dissociation ionique induite par l'eau.

3-3.2 Spectroscopie vibrationnelle de l'acétate de calcium et de magnésium microhydratés

3-3.2.1 Spectres infrarouges expérimentaux et évolution spectroscopique

Comme déjà énoncé dans le [chapitre 3-2](#), les mesures spectroscopiques ont été réalisées par l'équipe du Pr. Shun-ichi Ishiuchi et du Pr. Masaaki Fujii tout comme l'étude sur $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$. Les expériences ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental développé par cette équipe, détaillé dans la [sous-section 3-2.1.2](#). Ce dispositif permet d'étudier des systèmes chargés isolés en phase gazeuse par spectroscopie [IRPD](#) et de contrôler la taille des agrégats, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau

3-3. ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

entourant la paire d'ions, générés dans le piège de formation des agrégats à une température de 130 K. Ces expériences ont permis d'obtenir les spectres vibrationnels de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$ dans la gamme infrarouge de 1400 à 1700 cm^{-1} . Ces spectres sont représentés sur la **figure 3-3.4**.

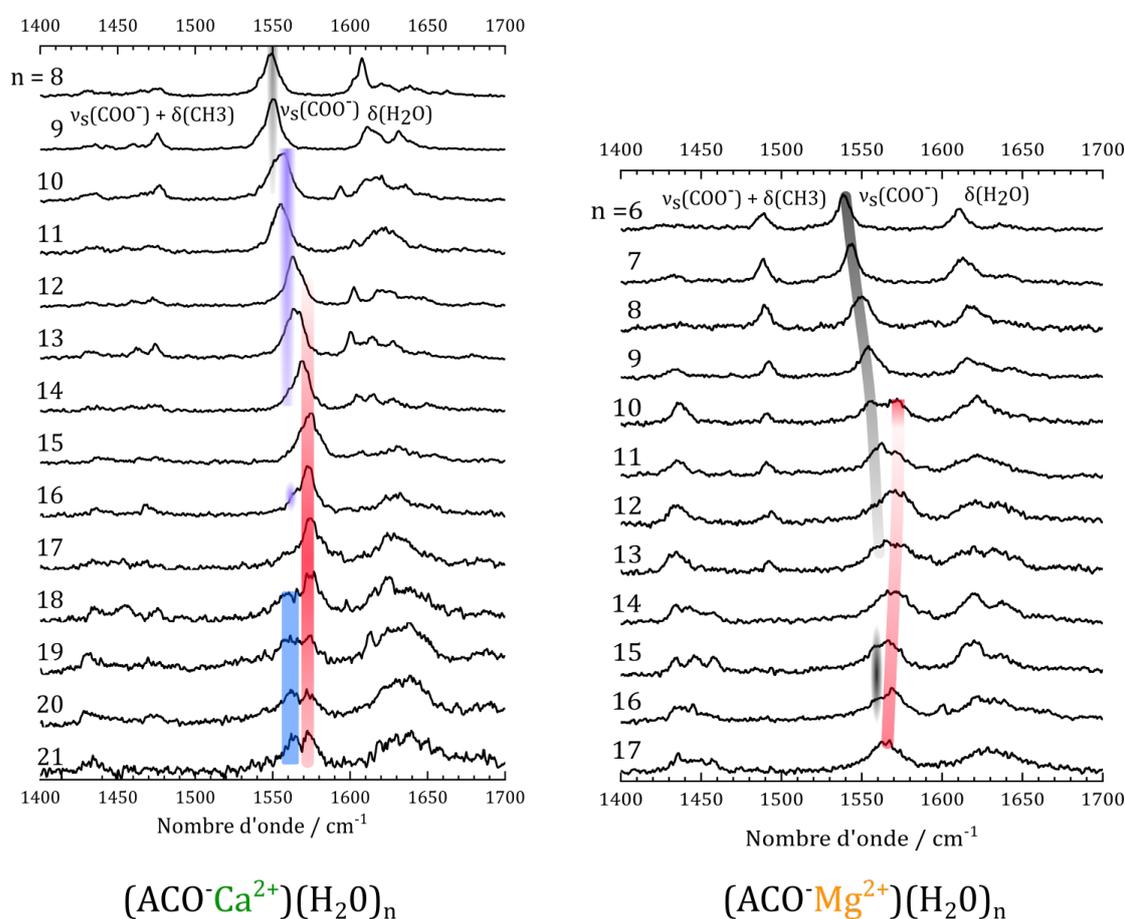


FIGURE 3-3.4 – Spectres **IRPD** des agrégats de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ (à gauche) et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$ (à droite) sélectionnés en masse et marqués par H_2 . Les lignes verticales colorées indiquent l'évolution spectrale des ensembles A, B, C et D ainsi que A', B' et C' définis par la suite.

Pour ces deux systèmes, les transitions les plus intenses sont attribuées à l'élongation antisymétrique du groupement carboxylate, $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, située entre 1530 et 1580 cm^{-1} , ainsi qu'aux modes de pliage dans le plan des molécules d'eau, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, situés entre 1600 et 1660 cm^{-1} . D'autres bandes plus faibles se situent entre 1400 et 1500 cm^{-1} , correspondant à l'élongation symétrique du carboxylate, $\nu_s(\text{CO}_2^-)$, mélangée aux modes de pliage du méthyle, $\delta(\text{CH}_3)$. Contrairement à ces modes fortement mélangés, $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ est plutôt pure dans cette gamme spectrale, facilitant ainsi son interprétation et sa comparaison avec les calculs de fréquences harmoniques, comme discuté par la suite (DONON et al., 2022; TAKAYANAGI et al., 2023). De plus, ce mode est très sensible à la structure de ces agrégats, et plus particulièrement au type d'appariement de la paire d'ions sondée (SUTTON et al., 2015; TAKAYANAGI et al., 2023).

3-3.2. Spectroscopie vibrationnelle de l'acétate de calcium et de magnésium microhydratés

On remarque une évolution spectroscopique liée à l'ajout progressif de molécules d'eau autour de la paire d'ions. Pour les petites valeurs de n , cette évolution s'inscrit dans la continuité de ce que nous avons déjà observé dans la section précédente. Par la suite, l'apparition de nouvelles signatures et différentes évolutions sont constatées, comme détaillé ci-dessous. Les bandes colorées sur la [figure 3-3.4](#), dont le code couleur sera expliqué par la suite, mettent en évidence l'évolution des transitions associées au mode d'élongation antisymétrique de COO^- .

- Pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$:
 - pour $n = 8$ et 9 , la bande est un singulet.
 - pour $n = 10$ à 17 , la bande apparaît, soit comme un doublet non résolu (bande avec un épaulement) avec un dédoublement inférieur à 10 cm^{-1} , soit comme un singulet.
 - À partir de $n = 18$ jusqu'à 21 , la bande devient un doublet partiellement résolu avec un écart entre les deux maximums de 20 cm^{-1} .
- Pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$:
 - pour $n = 4$ et 9 , la bande est aussi un singulet.
 - À $n = 10$, la bande apparaît comme un doublet bien résolu avec un écart d'environ 20 cm^{-1} entre les deux maximums.
 - pour $n = 11$ à 16 , la bande apparaît plus comme un doublet non résolu.
 - À $n = 17$, la transition est de nouveau un singulet.

Afin d'analyser plus finement l'évolution de cette transition, notamment en ce qui concerne le dédoublement et l'évolution des fréquences, un ajustement lorentzien a été effectué pour extraire les fréquences de chaque transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$. Les résultats des ajustements sont présentés dans l'[annexe A](#). Pour les singulets, cette fonction, bien que relativement simple, reproduit fidèlement le contour de la transition. Pour les doublets partiellement ou non résolus, l'utilisation de deux fonctions est suffisante pour reproduire la forme de la bande expérimentale, ce qui permet de confirmer la multiplicité apparente.

L'évolution des fréquences en fonction de n est montrée sur la [figure 3-3.5](#). Ces données proviennent des ajustements explicités précédemment, mais aussi des fréquences provenant des résultats de $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5}$ et $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$ déjà publiés, comme nous en avons déjà discuté dans la [section 3-3.1](#). Cette figure met en avant des similitudes entre les deux systèmes dans l'évolution des fréquences de la transition analysée.

Pour chacun des systèmes, la [figure 3-3.5](#) révèle plusieurs ensembles, qui sont reportés par les bandes colorées dans la [figure 3-3.4](#).

Pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, la transition la plus bleue du premier doublet de la série, observée à $n = 10$ à 1557 cm^{-1} , se retrouve également à des valeurs de n plus élevées ($11, 12, 13, 14$, et 16) dans la plage de 1555 à 1563 cm^{-1} , ce qui définit l'ensemble **B**. Cela contraste avec la tendance marquée de décalage vers le bleu observée dans l'ensemble **A** entre $n = 0$ et 11 . Dans ce contexte, $n = 11$ pourrait appartenir à l'un ou l'autre ensemble, **A** ou **B**. De manière similaire, la transition la plus bleue du doublet à $n = 12$ à

3-3. ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

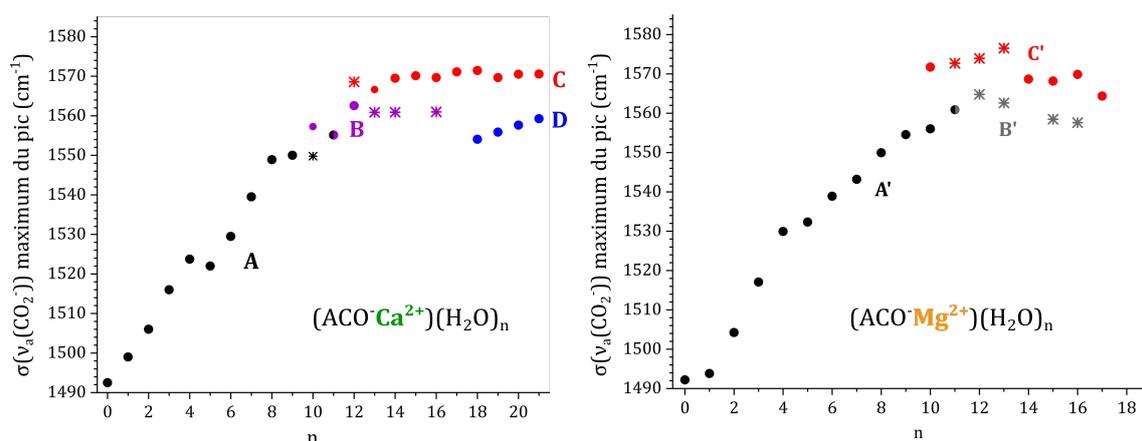


FIGURE 3-3.5 – Nombres d’onde expérimentaux des transitions $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ (à gauche) et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$ (à droite) résultant des ajustements. Ils sont représentés par des points (\bullet) ou des astérisques (\ast) pour les transitions non résolues pour $n = 8$ à 21 . Les couleurs sont utilisées pour distinguer les différents ensembles expérimentaux, A et A' en noir, B en violet, C' et C en rouge, B' en gris et D en bleu. Adaptée de BARDAUD et al. (2024).

1569 cm^{-1} marque le début d’un nouvel ensemble C, observable de manière continue jusqu’à $n = 21$ dans la plage de 1567 à 1571 cm^{-1} . Enfin, un dernier ensemble D apparaît à $n = 18$ à 1553 cm^{-1} , se décalant légèrement vers le bleu jusqu’à 1559 cm^{-1} à $n = 21$.

Pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, des ensembles similaires à ceux observés pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ peuvent être identifiés. Dès $n = 0$, on observe un décalage vers le bleu de la transition jusqu’à $n = 11$, définissant l’ensemble A'. À partir de $n = 11$, cette transition évolue peu et se retrouve pour $n = 12, 14, 15$, et 16 , dans la plage de 1561 à 1558 cm^{-1} formant alors l’ensemble B'. Un premier doublet apparaît à $n = 10$, avec sa transition la plus bleue à 1571 cm^{-1} , marquant l’apparition de l’ensemble C', qui se poursuit jusqu’à 1564 cm^{-1} pour $n = 17$.

Pour les deux systèmes, le comportement spectroscopique du carboxylate est lié à l’évolution du processus de dissociation ionique induit par l’ajout de molécules d’eau. Cet ajout entraîne en effet une série de changements structuraux au sein des agrégats impliquant plus ou moins directement le carboxylate. Plus précisément, l’évolution en plateau illustrée par l’ensemble C montre que la signature spectroscopique reste constante en fonction de n , indiquant que la sonde est largement insensible à ce changement structural relativement important (ajout d’une molécule d’eau) au niveau de l’agrégat. En revanche, le passage de l’ensemble C à D est marqué par un saut, suggérant qu’un phénomène plus profond au sein de l’agrégat a eu lieu, suffisamment pour que la sonde spectroscopique le détecte. On peut en déduire que les changements significatifs de la fréquence de la bande associée à $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ sont liés à un changement dans la première sphère de solvation du carboxylate, comme nous l’avons déjà évoqué dans le chapitre 3-2.

L’objectif est donc de comprendre quels changements structuraux dans la première sphère de solvation du groupement carboxylate, suite à l’ajout de molécules d’eau, sont responsables des variations spectroscopiques de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ et de la présence des en-

sembles que nous venons de présenter.

Il est possible de faire une première attribution structurale en s'appuyant sur des études antérieures pour identifier le type de paires d'ions responsable des changements spectroscopiques. En commençant par les petits agrégats $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$, ces derniers ont été attribués à des **CIP bidentate (CIP-b)** comme le montre la [figure 3-3.3](#) (DONON et al., 2022). En examinant la [figure 3-3.4](#), on peut proposer que les transitions décalées vers le bleu de la bande $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ observées au-delà de ces petits agrégats forment l'ensemble **A**, qui va jusqu'à $n = 10$ ou 11. L'attribution de cet ensemble aux **CIP-b** est donc justifiée et est également en accord avec l'attribution faite pour des systèmes analogues, tels que $(\text{Ca}^{2+}, d\text{-PrO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-12}$ (DENTON et al., 2019).

Suivant les similitudes en termes de gamme et d'évolution de la fréquence de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour les ensembles **A** et **A'**, nous pouvons aussi attribuer l'ensemble **A'** aux **CIP-b**. Pour le début de la série, cette attribution est en accord avec l'attribution faite pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-6}$ (PATEROVÁ et al., 2011) ainsi que pour des systèmes analogues tels que $(\text{Mg}^{2+}, d\text{-PrO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-4}$ (DEPALMA et al., 2017).

Dans la continuité des études réalisées par DEPALMA et al. (2017), DENTON et al. (2019) et DONON et al. (2022), une approche théorique a été mise en place pour identifier l'arrangement relatif des ions à partir des spectres IR. L'objectif est de confirmer les premières attributions structurales que nous venons de faire et de comprendre quels changements structuraux dans la sphère de coordination du groupement carboxylate sont responsables de la formation des différents ensembles observés.

3-3.2.2 Analyse par chimie numérique

L'idée est de sélectionner certaines tailles spécifiques d'agrégats pour proposer une explication quant à l'apparition des différents ensembles. Nous avons fait le choix des tailles d'agrégats où des doublets partiellement résolus apparaissent. Ainsi, les tailles choisies sont $n = 10$ et 14 pour les deux systèmes, ainsi que $n = 18$ pour Ca^{2+} uniquement, dont des exemples sont donnés sur la [figure 3-3.6](#).

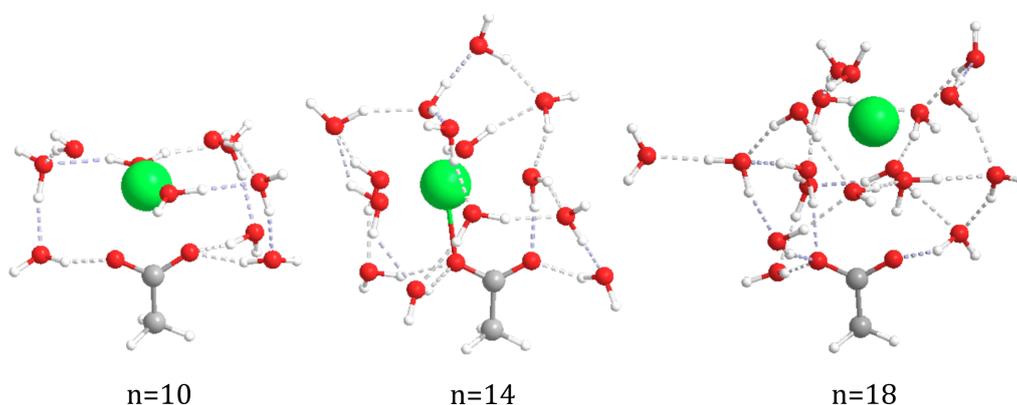


FIGURE 3-3.6 – Exemple de structures étudiées par chimie numérique pour les trois tailles d'agrégats pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$. Pointillé : liaisons hydrogènes

Comme nous l'avons expliqué, notre objectif est de comprendre les changements

structuraux dans la première sphère de solvation du carboxylate qui induisent les variations spectroscopiques, plutôt que de déterminer une structure complète pour chaque taille d'agrégat. Pour y répondre, la méthodologie présentée dans la [section 3-2.2](#) du [chapitre 3-2](#) repose sur une stratégie visant à obtenir, pour la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, une fréquence vibrationnelle caractéristique pour chaque type de coordination du groupement carboxylate (famille) dans chaque type d'appariement ionique (groupe).

3-3.2.2.1 Nomenclature en fonction du type d'appariement du carboxylate

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le [chapitre 3-2](#), les trois types d'appariement ionique, également appelés groupes : **CIP-b**, **CIP monodentate (CIP-m)** et **paire d'ions à solvant partagé - solvent-shared ion pair (SIP)**, ne suffisent pas à constituer un ensemble spectroscopique homogène, en raison de la présence de molécules d'eau liées par liaison hydrogène au groupement carboxylate. Ainsi, à l'intérieur de ces groupes, il est possible de distinguer plusieurs familles selon la coordination du groupement carboxylate, comme illustré dans la [figure 3-3.7](#).

Les **CIP-b** sont notés sous la forme $k|1|m$, où k et m représentent respectivement le nombre de molécules d'eau formant des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du groupe carboxylate, tandis que le chiffre 1 correspond au cation. La somme $k + 1 + m = l$ indique le nombre total de ligands associés au groupe carboxylate.

Les **CIP-m** sont désignés par $p|q$, où p et q correspondent au nombre de coordinations de chaque atome d'oxygène du groupe carboxylate, avec une indication spéciale pour le ligand cationique en soulignant l'un des deux chiffres.

Les **SIP** sont simplement notés $p|q$, avec l égal à la somme de p et q .

Enfin, les structures des **CIP-m** présentant un agencement pseudo-ponté spécifique, où les atomes d'oxygène du groupe carboxylate sont reliés par le cation et une molécule d'eau en interaction, sont traitées dans des ensembles distincts dont les étiquettes se terminent par un "b" en exposant. Cet agencement particulier s'est en effet révélé avoir une signature spectroscopique différente des autres **CIP-m**, en raison de la contrainte structurale qui en résulte (DEACON et PHILLIPS, 1980 ; NARA et al., 1996).

3-3.2.2.2 Enthalpies libres et fréquences de vibrations des différentes familles suivant la taille des agrégats

Pour cette étude, j'ai réalisé l'optimisation de la géométrie puis le calcul des fréquences harmoniques de vibrations pour 260 agrégats de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ et 130 agrégats de $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ au niveau *RI-B97-D3-BJ-abc/def2-TZVPPD*. La méthodologie pour obtenir cet ensemble est décrite dans la [section 3-2.2](#) et les résultats sont donnés dans l'[annexe B](#).

Ces calculs ont permis d'obtenir les enthalpies libres à 130 K, température à laquelle les molécules d'eau sont ajoutées autour de la paire d'ions dans l'expérience, ainsi que les fréquences de vibrations harmoniques corrigées pour le mode $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ de chaque agrégat calculé, notées f . L'enthalpie libre de chaque agrégat donnée est relative en prenant pour référence la structure de plus basse énergie pour une même taille d'agrégat.

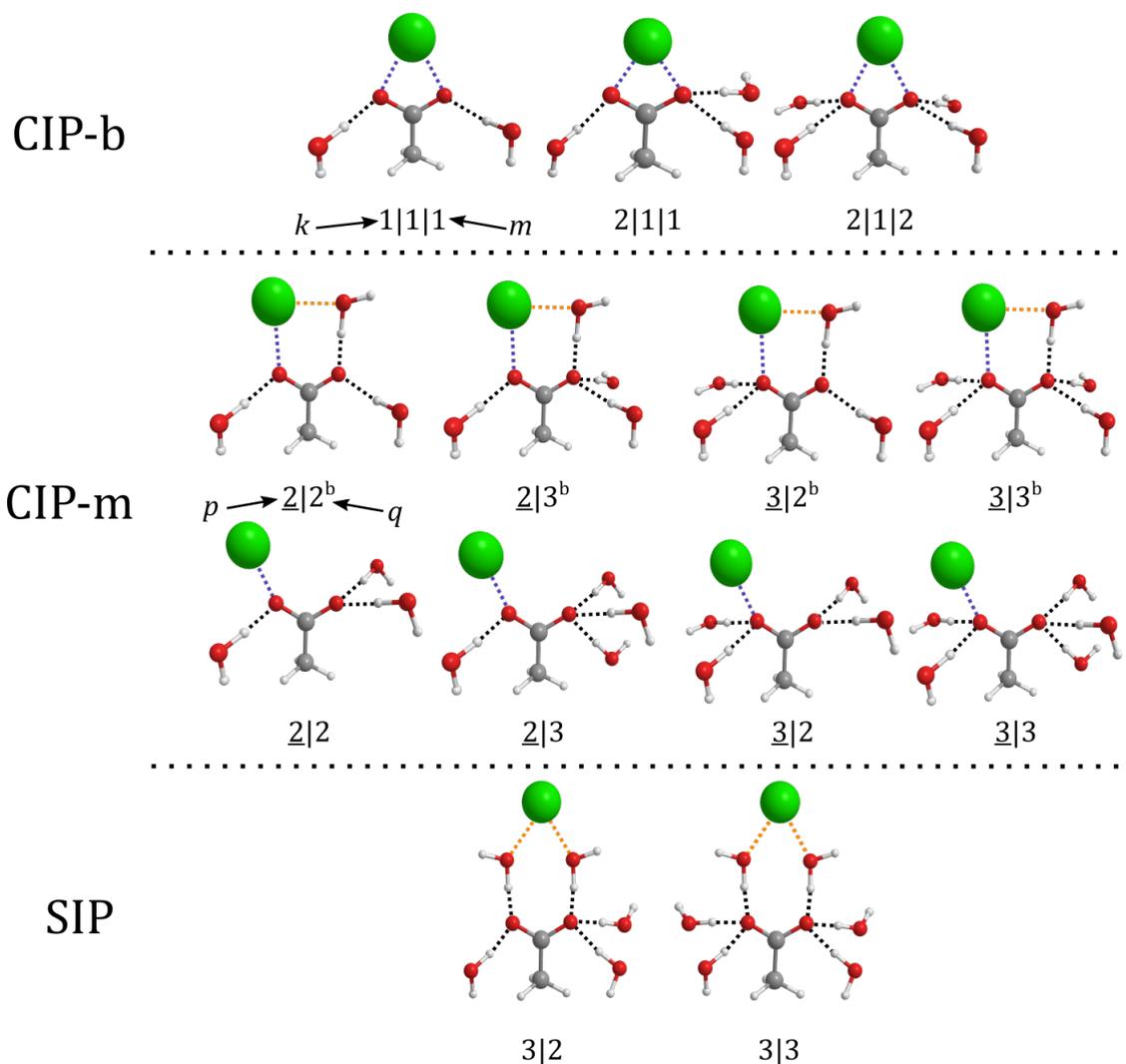


FIGURE 3-3.7 – Première sphère de coordination du groupement carboxylate pour différents types d'appariements ioniques, CIP-b (en haut), CIP-m (au milieu) et SIP (en bas). Les interactions sont marquées par des lignes pointillées et sont codées par couleur comme suit : liaisons hydrogène (noir), ionique (bleu), eau-cation (orange). Adaptée du SI de BARDAUD et al. (2024).

gats (pour un même n). Pour chaque famille définie dans la section précédente et pour chaque taille d'agrégats calculée, la signature spectroscopique typique a été déterminée par une moyenne des fréquences harmoniques corrigées, pondérée par une fonction de l'enthalpie libre de chaque agrégat. Cette fréquence moyenne est notée F . La pondération est établie à partir d'une fonction d'erreur qui prend en compte l'erreur typique attendue à ce niveau de calcul, comme expliqué dans la [section 3-2.2](#).

Les tableaux de l'[annexe B](#) ne se contentent pas de fournir la valeur de F pour chaque famille ; ils incluent également l'écart type, σ , associé à chaque famille, ainsi que les intervalles de fluctuations $F \pm \sigma$ et $F \pm 2\sigma$, déjà présentés dans la [section 3-2.2](#). De plus, les tableaux indiquent la fréquence maximale f_{\max} et la fréquence minimale f_{\min} parmi toutes les fréquences utilisées pour le calcul de F . L'ensemble de ces données sera utilisé pour établir les critères d'attribution des familles aux ensembles par la suite.

La [figure 3-3.8](#) et la [figure 3-3.9](#) donnent en fonction de la taille des agrégats considérée, l'enthalpie libre de chaque agrégat pour chaque groupe. On observe l'évolution suivante pour chaque groupe : pour Ca^{2+} comme pour Mg^{2+} , les [CIP-b](#) forment un groupe à basse énergie pour $n = 10$, mais leur énergie relative augmente pour $n = 14$. En revanche, les [CIP-m](#) maintiennent une énergie relativement basse pour $n = 10$ et pour $n = 14$. De plus, pour $n = 18$, l'enthalpie libre des [SIP](#) diminue également par rapport à celle pour $n = 14$. Ces observations fournissent une première indication sur les évolutions structurales attendues entre $n = 10$ et $n = 18$ à 130 K.

Cependant, il est important de noter que l'énergétique est une donnée relative, il n'est pas certain que nous ayons exploré suffisamment la [surface d'énergie potentielle \(SEP\)](#) pour avoir les minimums globaux. De plus, comme nous en avons déjà discuté, une incertitude d'au moins $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ doit être prise en compte pour les valeurs obtenues. L'énergétique sera ensuite principalement utilisée pour exclure les agrégats dont l'énergie est trop élevée, en pondérant la moyenne des fréquences pour chaque famille au sein d'un groupe. Elle ne pourra, en revanche, pas être prise en compte comme critère d'attribution, en raison du trop grand nombre d'inconnues et d'incertitudes.

On peut observer que, pour une même taille d'agrégats et au sein d'un même groupe, la grande diversité des fréquences vibrationnelles observées pour chaque famille justifie pleinement la nécessité de les classer en familles spectroscopiques plutôt qu'en groupes. Nous allons maintenant nous intéresser à une comparaison entre les fréquences expérimentales et calculées afin d'attribuer l'évolution spectroscopique à des changements de familles de structures, comme nous l'avons décrit précédemment.

Sera-t-il possible d'établir un mécanisme de dissociation ionique induit par l'eau en se basant sur cette comparaison pour ces deux types de paires d'ions ?

3-3.2. Spectroscopie vibrationnelle de l'acétate de calcium et de magnésium microhydratés

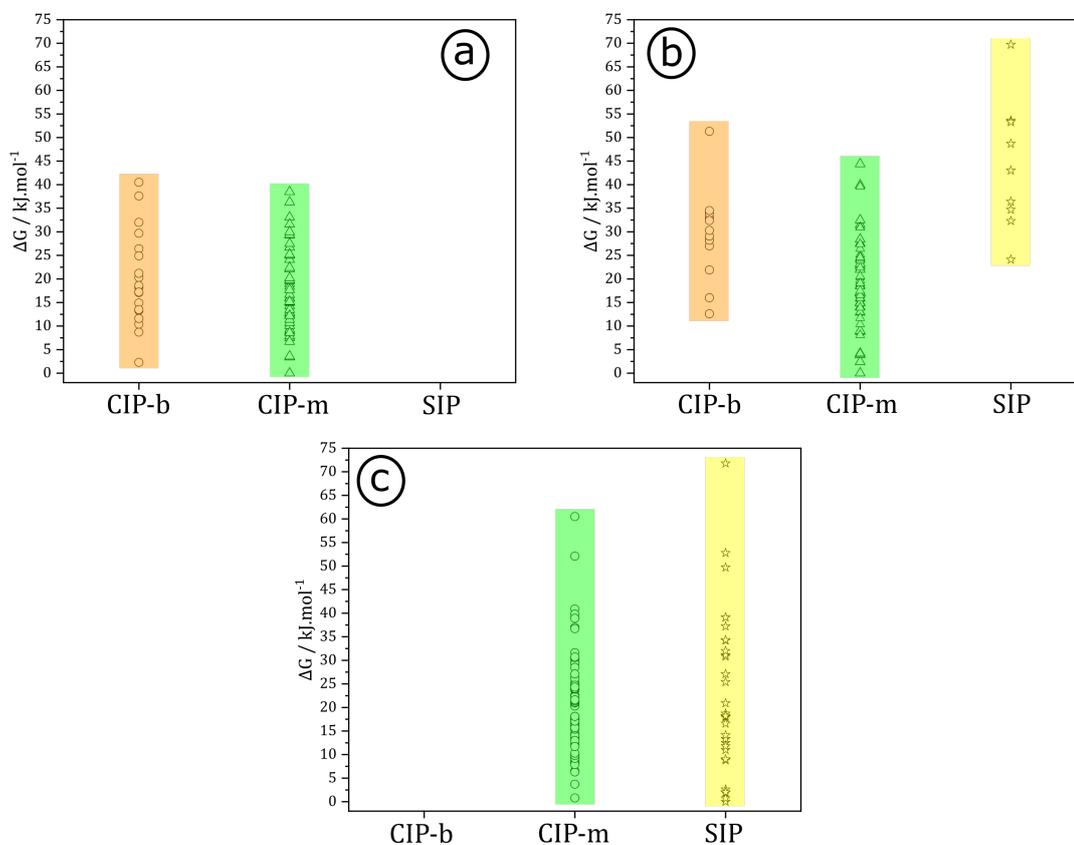


FIGURE 3-3.8 – Enthalpie libre à 130 K pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14,18}$. Cartouche a : $n = 10$, b : $n = 14$ et c : $n = 18$.

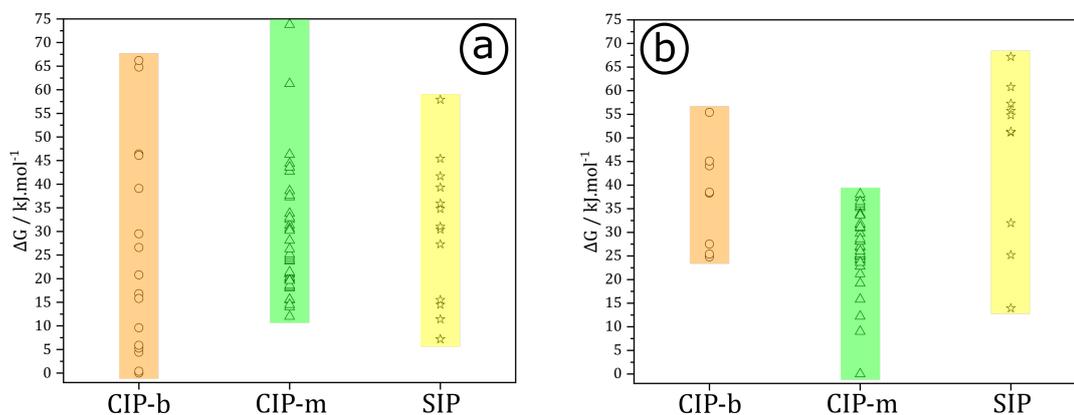


FIGURE 3-3.9 – Enthalpie libre à 130 K pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$. Cartouche a : $n = 10$ et b : $n = 14$.

En résumé

- Les mesures ont révélé que les modes d'élongation antisymétrique ($\nu_a(\text{CO}_2^-)$) du groupement carboxylate évoluent avec l'ajout de molécules d'eau.
- Les spectres montrent des transitions distinctes pour les deux systèmes, avec des différences dans l'évolution des fréquences en fonction du nombre de molécules d'eau. Pour chaque système, des ensembles distincts de transitions ont été identifiés : **A**, **B**, **C** et **D** pour Ca^{2+} et **A'**, **B'**, **C'** pour Mg^{2+} , chacun correspondant possiblement à des familles de structures spécifiques des agrégats.
- Une analyse théorique des structures a été menée pour les agrégats de tailles spécifiques $n = 10, 14$ et 18 pour Ca^{2+} et $n = 10$ et 14 pour Mg^{2+} . Les structures ont été classées selon des groupes d'appariement ionique : **CIP-b**, **CIP-m**, et **SIP** puis divisées en famille suivant les coordinations des oxygènes du carboxylate. Les enthalpies libres et les fréquences vibrationnelles ont été calculées pour chaque famille de structures permettant d'obtenir une plage de fréquences vibrationnelles caractéristique de chaque famille dans chaque groupe.

3-3.3 Attribution et conséquences

Comme nous l'avons déjà abordé dans la sous-section 3-3.2.1, les changements de fréquence de la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ sont principalement dus à des variations dans la première sphère de coordination du groupement carboxylate. L'objectif est de comprendre comment la formation d'ensemble spectroscopique peuvent s'interpréter par des variations structurales, eu égard aux résultats des simulations numériques présentés dans la section précédente.

3-3.3.1 Méthodologie pour l'attribution des transitions spectroscopiques

D'après la méthodologie présentée ci-dessous, une première analyse des fréquences obtenues permet d'identifier les ensembles de structures compatibles avec les données expérimentales. Comme discuté précédemment, les valeurs de f_{\max} , f_{\min} et σ ont été déterminées pour chaque famille d'agrégats au sein de chaque taille d'agrégats, afin de définir des critères objectifs pour réaliser attribution des fréquences expérimentales comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent.

Ces critères, basés sur la comparaison des fréquences absolues, réduisent considérablement le nombre de structures susceptibles de correspondre aux données expérimentales. Pour les cas ambigus, comme nous l'avons déjà abordé dans la section 3-2.3, l'analyse des variations de fréquence en fonction du nombre de molécules d'eau permet de préciser l'attribution. Il est également important de noter que, en cas d'ambiguïté, nous considérons que le passage d'un ensemble à un autre doit plus probablement se faire par des réactions dites « simples », où l et p ne changent pas de plus de 1.

La probabilité d'attribution est estimée selon trois critères concernant F , f_{\max} , f_{\min} , σ et la fréquence expérimentale (f_{exp}) :

1. $F - \sigma < f_{\text{exp}} < F + \sigma$
2. $F - 2\sigma < f_{\text{exp}} < F + 2\sigma$
3. $f_{\min} < f_{\text{exp}} < f_{\max}$

Dans les [tableau 3-3.1](#) et [tableau 3-3.2](#), la couleur verte est utilisée lorsque les trois critères sont remplis, indiquant que l'attribution de l'ensemble expérimental aux agrégats considérés est entièrement cohérente avec les calculs. La couleur jaune est utilisée lorsque seul le critère 1) n'est pas rempli, suggérant que l'attribution est encore possible, mais moins probable que dans le cas précédent. La couleur orange est utilisée lorsque seul un des critères 2) ou 3) est rempli, indiquant que l'attribution est peu probable. Enfin, la couleur rouge est utilisée lorsque aucun des critères n'est rempli, signifiant que l'attribution peut être exclue.

n		10		14		18	
Ensembles expérimentaux		A	B	B	C	C	D
$f_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$		1549.8	1557.2	1560.9	1569.5	1571.4	1554.1
1 1 1	$l = 3$						
2 1 1	$l = 4$	x					
<u>2</u> 2 ^b		x	x				
<u>2</u> 2							
2 1 2	$l = 5$						
<u>2</u> 3 ^b							
<u>2</u> 3							
<u>3</u> 2 ^b					x	x	
<u>3</u> 2							
3 2							x
<u>3</u> 3 ^b	$l = 6$						
<u>3</u> 3							
3 3							

TABLEAU 3-3.1 – Tableau d'attribution de l'ensemble des fréquences de A, B, C et D pour $n = 10, 14$ et 18 aux familles de paires d'ions pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$. Les attributions finales sont marquées d'une croix. Voir [figure 3-3.7](#) pour la nomenclature des familles et la [sous-section 3-3.1](#) pour les couleurs des cases. Adaptée du SI BARDAUD et al. (2024).

3-3. ÉTUDE DE LA DISSOCIATION IONIQUE INDUITE PAR MICROHYDRATATION DE L'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM ET DE CALCIUM

n		10	14	10	14
Ensembles expérimentaux		A'	B'*	C'	C'
$f_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$		1556.0	1560.6	1571.7	1568.7
1 1 1	$l = 3$				
2 1 1	$l = 4$	x	x		
2 2 ^b			x	x	x
2 2					
2 2					
2 1 2	$l = 5$				
2 3 ^b					
2 3					
3 2 ^b				x	x
3 2					
3 2	$l = 6$				
3 3 ^b					
3 3					

TABLEAU 3-3.2 – Tableau d'attribution de l'ensemble des fréquences de A' et B' pour $n = 10$ et 14 aux familles de paires d'ions pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$. (*) Pour $n=14$, la forme de la transition n'indique pas la présence d'une structure correspondant à l'ensemble A', c'est pourquoi une valeur moyenne entre celle de l'ensemble B' pour $n = 13$ et $n = 15$ a été prise à titre de comparaison. Les attributions finales sont marquées d'une croix. Voir figure 3-3.7 pour la nomenclature des familles et la sous-section 3-3.3.1 pour les couleurs des cases. Adaptée du SI BARDAUD et al. (2024).

3-3.3.2 Attribution pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$: vers un mécanisme de dissociation induit par l'eau

3-3.3.2.1 Attribution structurale des ensembles A, B, C et D

L'objectif est ici de réaliser l'attribution des différents ensembles observés, présentés dans la sous-section 3-3.2.1, en s'appuyant sur les résultats des calculs détaillés dans la sous-section 3-3.2.2. Le graphe a de la figure 3-3.10 superpose les résultats expérimentaux de la figure 3-3.5 avec les attributions possibles pour chaque taille d'agrégats, marquées en vert dans le tableau 3-3.1. Il met en évidence l'évolution de la fréquence calculée de la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ selon la taille des agrégats. Ainsi, lorsque plusieurs attributions sont possibles, l'analyse des variations de fréquence selon le nombre de molécules d'eau aide à identifier l'attribution correcte.

Les attributions des structures pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$ proviennent de DONON et al. (2022) et les structures sont montrées sur la figure 3-3.3.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que la famille CIP-m $\underline{3}|2^b$ est la seule attribution certaine pour l'ensemble C. En effet, la famille $\underline{2}|2^b$ qui est la deuxième possible est nettement moins appropriée en raison d'un critère non rempli à $n = 18$,

comme montré dans le **figure 3-3.10**, ainsi que de l'évolution de la fréquence entre $n = 14$ et $n = 18$ observée sur le graphe **a** de la **figure 3-3.10** qui ne correspond pas à l'évolution expérimentale. Les autres structures potentielles remplissent encore moins de critères, et ne sont donc pas discutées ici.

En revanche, la famille $\underline{2}|2^b$ est la meilleure attribution possible pour l'ensemble **B**. En effet, on observe que la diminution de la fréquence de la famille $\underline{2}|2$, qui est la deuxième possibilité, entre $n = 10$ et $n = 14$ ne correspond pas au comportement attendu pour cet ensemble, comme observable sur le graphe **a** de la **figure 3-3.10**.

Enfin, plusieurs familles peuvent être attribuées aux ensembles **A** et **D** selon le **tableau 3-3.1**. Toutefois, ces attributions peuvent être affinées en partant du principe que chaque étape de la séquence **A**→**B**→**C**→**D** correspond à une réaction élémentaire dans la première sphère de coordination du carboxylate, où l et p ne devraient ni augmenter ni diminuer de plus d'une unité, comme discuté précédemment. Dans ce cadre, l'attribution de l'ensemble **A** à $n = 10$ à la famille $2|1|1$ devient évidente, ce qui est en accord avec l'attribution faite pour $n = 8$ par DONON et al. (2022). En revanche, l'attribution de l'ensemble **D** reste ambiguë, avec trois familles possibles : deux **CIP-m** (les familles $\underline{3}|2$ ou $\underline{3}|3^b$) et une **SIP** (la famille $3|2$). Toutefois, en considérant l'évolution de la fréquence de la famille $\underline{3}|2$ sur le graphe **a** de la **figure 3-3.7** entre $n = 14$ et $n = 18$, l'attribution à l'ensemble **D** semble peu probable. Cela laisse les familles $\underline{3}|3^b$ et $3|2$ comme les deux seules familles possibles pour cet ensemble.

Finalement, la superposition des fréquences expérimentales et des fréquences des structures attribuées est rapportée sur le graphe **b** de la **figure 3-3.10**, montrant les évolutions et l'écart-type de chacune des familles.

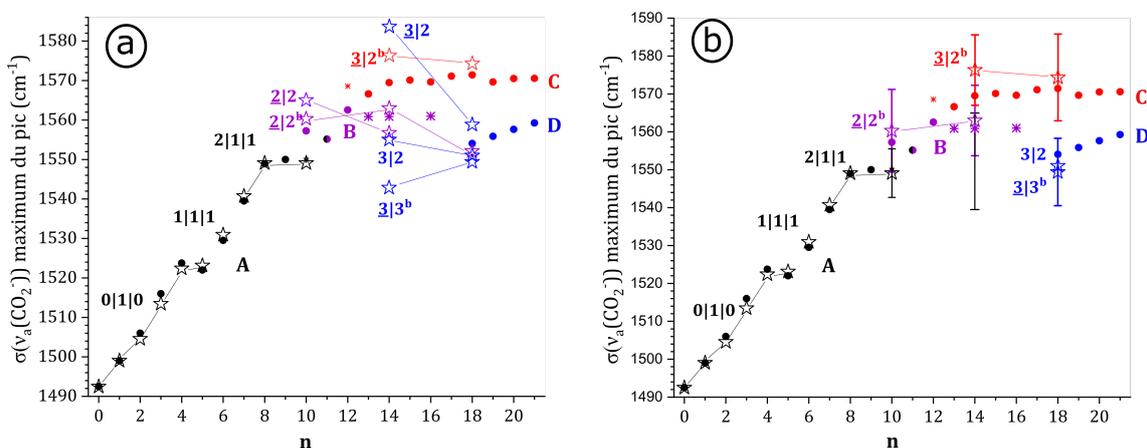


FIGURE 3-3.10 – Superpositions des nombres d'onde expérimentaux (• ou * pour les transitions non résolues) et théoriques moyens (★) des transitions $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$. À gauche : toutes les attributions possibles discutées dans le texte et leurs évolutions. À droite : structures attribuées *in fine* et leurs écarts-types. Les couleurs sont utilisées pour distinguer les différents ensembles expérimentaux, A en noir, B en violet, C en rouge et D en bleu. Adaptée de BARDAUD et al. (2024).

3-3.3.2.2 Rationalisation de l'évolution spectroscopique de la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$

Cette évolution de la liaison ionique de la paire d'ions (Ca^{2+} , AcO^-) induite par l'ajout de molécules d'eau se traduit par une série de changements spectroscopiques, qui peuvent être rationalisés à partir du graphe **b** de la figure 3-3.10 en considérant seulement deux facteurs impliqués dans la réponse spectrale du groupe carboxylate sur sa polarisation :

1. son ampleur (DEACON et PHILLIPS, 1980),
2. sa nature symétrique/asymétrique (DEACON et PHILLIPS, 1980; NARA et al., 1996; SUTTON et al., 2015).

Comme rapporté précédemment pour Ba^{2+} et Ca^{2+} par DONON et al. (2022), les premières molécules d'eau induisent une augmentation de la distance cation-anion dans les CIP-b, accompagnée d'une relaxation du groupe carboxylate le long de l'ensemble A (augmentation de l'angle $\widehat{\text{OCO}}$). Cette première étape de la dissociation ionique est alors dominée par une diminution générale de la polarisation du groupe carboxylate, caractérisée par des décalages vers le bleu successifs. Cela fait apparaître une convergence apparente de la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ vers une limite supérieure, tandis que le comportement opposé est observé pour la transition $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ (DENTON et al., 2019).

Avec un nombre suffisant de molécules d'eau ($n = 10$), un autre ensemble pour la transition $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, l'ensemble B, peut être défini. Cet ensemble est attribué aux structures $\underline{2}|2^b$, apparaît du côté bleu de l'ensemble A. Ce changement spectroscopique provient du type d'appariement ionique qui est ici intrinsèquement asymétrique. En effet, dans le cas d'une CIP-m, le cation ne fait de liaison ionique qu'avec un seul des oxygène du carboxylate. Cette liaison asymétrique renforce le caractère de double liaison C=O. Contrairement aux structures CIP-b où la charge négative est délocalisée de façon symétrique sur les deux atomes d'oxygène. Dans ce cas, les deux liaisons C=O couplées ont la même force de liaison. Cette situation est plus proche de l'acétate libre.

Dans le cas du passage de la famille $\underline{2}|2^b$ à la famille $\underline{3}|2^b$, correspondant respectivement aux ensembles B et C, le décalage vers le bleu peut être expliqué par des considérations similaires, car la famille $\underline{3}|2^b$ présente une asymétrie encore plus prononcée que la famille $\underline{2}|2^b$.

Enfin, l'ensemble D apparaît dans la région rouge par rapport à la famille $\underline{3}|2^b$ de l'ensemble C. Ce décalage s'explique par le fait que les deux attributions possibles pour D, $\underline{3}|3^b$ ou $3|2$, mènent à un environnement plus symétrique autour du groupement carboxylate.

Toutes ces considérations renforcent l'attribution de chaque ensemble, qui ne se limite pas à une simple corrélation entre les fréquences expérimentales et calculées des familles de paires d'ions. Grâce à ces attributions, il est désormais possible de mettre en lumière le mécanisme de dissociation ionique induit par l'eau, tel qu'observé dans l'expérience. Suivant la méthodologie de ces attributions, nous pouvons également discuter de la notion de réaction simple introduite précédemment. Cette notion peut être relativisée ici, car elle n'a pas été nécessaire pour l'attribution des ensembles B et C, et l'attribution de l'ensemble A peut également s'en passer, puisque les résultats confirment les attributions antérieures. Le fait que le mécanisme soit révélé sans avoir recours à cette notion

renforce la cohérence globale de l'étude.

3-3.3.2.3 Mécanisme de dissociation de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)$ induit par l'eau

D'après les explications données dans la section précédente, les attributions faites pour les ensembles de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-21}$ permettent d'envisager une séquence de réactions simples le long du chemin de dissociation des ions.

En effet, en partant de la famille CIP-b $2|1|1$, la famille CIP-m $2|2^b$ est obtenue par une isomérisation de la première sphère de coordination du groupe carboxylate. Dans ce processus, l'une des liaisons ioniques avec le cation est simplement rompue par l'insertion d'une molécule d'eau, formant ainsi un pseudo-pont tel qu'illustré sur la figure 3-3.11.

Ensuite, la famille CIP-m $3|2^b$ peut être obtenue par l'ajout d'une molécule d'eau à la première sphère de coordination du carboxylate du côté du cation. Dans l'étape finale, une dernière molécule d'eau peut être ajoutée pour compléter la première sphère de coordination du carboxylate, formant ainsi la famille CIP-m $3|3^b$. Alternativement, la famille SIP $3|2$ peut également être obtenue à partir de la famille CIP-m $3|2^b$ par l'insertion d'une molécule d'eau dans la liaison ionique restante, ce qui conduit à la rupture de la structure du pseudo-pont.

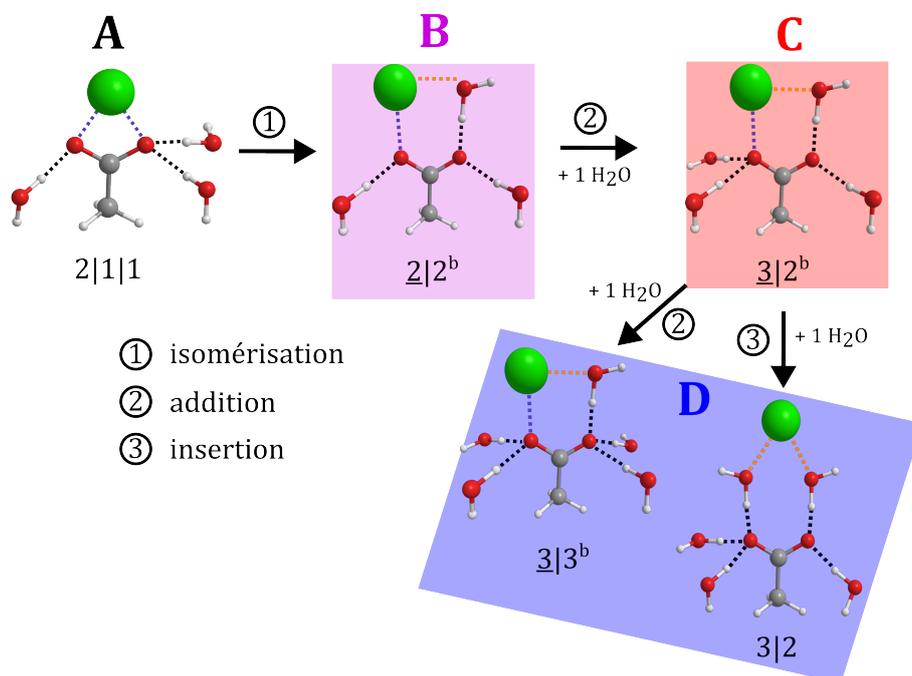


FIGURE 3-3.11 – Mécanisme présentant les réactions (isomérisation, addition ou insertion d'une molécule d'eau) se produisant dans la première sphère de coordination du groupement carboxylate amenant à la dissociation de la paire d'ion. Les interactions sont marquées par des lignes pointillées et sont codées en couleur comme suit : liaisons hydrogène (noir), ionique (bleu), eau-cation (orange). Adaptée de BARDAUD et al. (2024).

3-3.3.3 Attribution pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$

Comme nous en avons déjà discuté, les données expérimentales pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ montrent une similitude frappante avec celles de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$. L'évolution de l'ensemble **A'** est très proche de celle de l'ensemble **A**, ce qui suggère que la transition la plus rouge pour $n = 10$ peut être attribuée à un **CIP-b**. Selon le **tableau 3-3.2**, la seule attribution possible est la famille $2|1|1$ ce qui est cohérent avec l'attribution faite pour Ca^{2+} .

Par analogie avec Ca^{2+} , l'attribution de la transition la plus bleue entre $n = 10$ et $n = 17$ à une structure **CIP-m** est tout à fait raisonnable au regard du **tableau 3-3.2**. De plus, comme expliqué précédemment, une disymétrisation de la coordination du groupement carboxylate entraîne un décalage vers le bleu de la transition. D'après le **tableau 3-3.2**, cette signature peut être attribuée aux structures $\underline{2}|2^b$, $\underline{3}|2^b$ ou $\underline{2}|3$, car ce sont les seules structures également attribuables à la transition la plus bleue pour $n = 14$. Toutefois, la structure $\underline{2}|3$ ne peut pas s'obtenir à partir de $2|1|1$ sans impliquer au moins deux molécules d'eau. Par conséquent, dans le cadre du principe d'une séquence de réactions simples présenté plus haut, pour l'ensemble **C'**, l'attribution possible est celle des structures **CIP-m** $\underline{2}|2^b$ et $\underline{3}|2^b$.

Par ailleurs, la transition la plus rouge du doublet supposé pour $n = 14$ pourrait être attribuée soit aux structures **CIP-b** $2|1|1$, ce qui serait cohérent avec l'attribution à $n = 10$, soit aux structures **CIP-m** $2|2^b$. Ces deux attributions sont donc possibles pour l'ensemble **B'**.

On peut en conclure qu'il est impossible de faire une attribution univoque des ensembles **B'** et **C'**. Le graphe de la **figure 3-3.13** met en avant les différentes attributions possibles en superposant les résultats expérimentaux et ceux des calculs.

Par conséquent, la séquence $2|1|1 \rightarrow \underline{2}|2^b \rightarrow \underline{3}|2^b$ observée pour Ca^{2+} jusqu'à $n = 17$ pourrait également s'appliquer à Mg^{2+} , bien que des chemins plus simples tels que $2|1|1 \rightarrow \underline{2}|2^b$ ou $2|1|1 \rightarrow \underline{3}|2^b$ pourraient également correspondre pleinement à ces expériences, qui ne fournissent aucune preuve claire d'un mécanisme en trois étapes. Dans ce dernier cas, la formation de structures $\underline{3}|2^b$ pourrait en effet être obtenue directement à partir des structures $2|1|1$ par l'insertion d'une molécule d'eau supplémentaire entre le cation et l'anion. Ces trois voies possibles sont illustrées sur la **figure 3-3.12**.

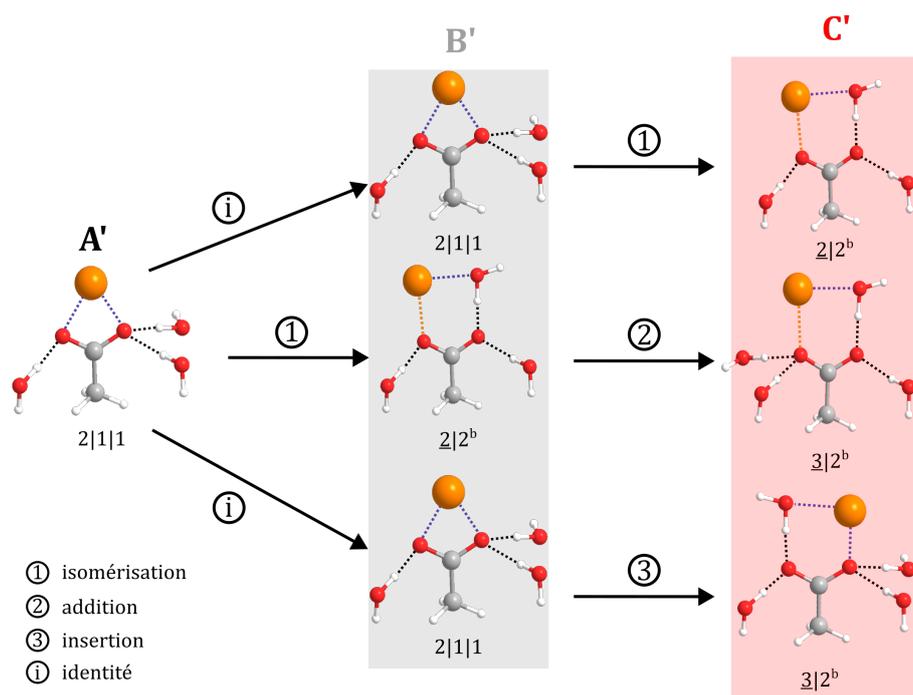


FIGURE 3-3.12 – Présentation des trois mécanismes possibles pour $(Mg^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_n$. Identité signifie qu'il n'y a pas de changement de structures. Les interactions sont marquées par des lignes pointillées et sont codées en couleur comme suit : liaisons hydrogène (noir), ionique (bleu), eau-cation (orange).

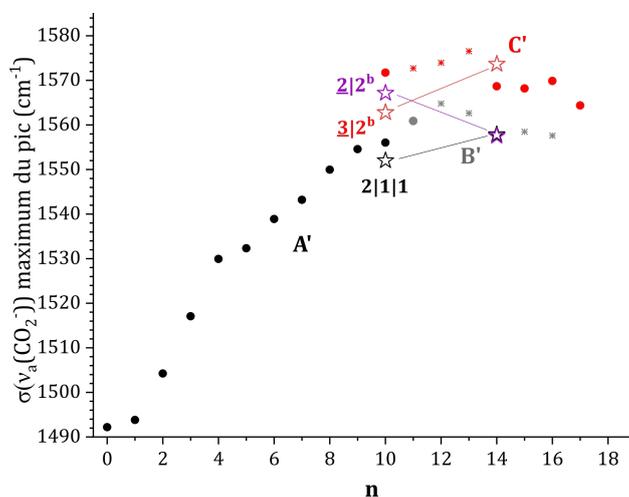


FIGURE 3-3.13 – Superpositions des nombres d'onde expérimentaux (• ou * pour les transitions non résolues) et théoriques moyens (★) des transitions $\nu_a(CO_2^-)$ pour $(Mg^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_n$. Adaptée du SI de BARDAUD et al. (2024).

En résumé

- Les transitions spectroscopiques observées ont été attribuées à différentes familles en utilisant une méthodologie basée sur la comparaison des fréquences expérimentales et calculées.
- Pour la paire d'ions (Ca^{2+} , AcO^-), les transitions ont été attribuées à des structures spécifiques pour les ensembles A, B, C et D, suggérant un mécanisme de dissociation ionique progressive de la paire d'ions avec l'ajout d'eau suivant des réactions simples : isomérisation, ajout ou insertion d'une molécule d'eau.
- Pour la paire d'ion (Mg^{2+} , AcO^-), bien que des similitudes avec Ca^{2+} aient été observées, l'attribution des transitions reste moins certaine, avec plusieurs structures possibles pour les ensembles B' et C'. Plusieurs mécanismes peuvent alors être proposés.

Bibliographie du chapitre 3-3

- BARDAUD, J.-X., HAYAKAWA, Y., TAKAYANAGI, H., HIRATA, K., ISHIUCHI, S.-i., FUJII, M. et GLOAGUEN, E. (2024). « Water-Induced Dissociative Mechanism of Carboxylate and Divalent Calcium Ions Revealed by IR Laser Spectroscopy ». *The Journal of Physical Chemistry Letters*, p. 9295-9300. doi : 10.1021/acs.jpcllett.4c01803 (cf. p. 179, 186, 189, 193-195, 197, 199).
- BLOM, M. N., COMPAGNON, I., POLFER, N. C., HELDEN, G. von, MEIJER, G., SUHAI, S., PAIZS, B. et OOMENS, J. (2007). « Stepwise Solvation of an Amino Acid : The Appearance of Zwitterionic Structures ». *The Journal of Physical Chemistry A* 111.31, p. 7309-7316. doi : 10.1021/jp070211r (cf. p. 180).
- DEACON, G. B. et PHILLIPS, R. J. (1980). « Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination ». *Coordination Chemistry Reviews* 33.3, p. 227-250. doi : 10.1016/S0010-8545(00)80455-5 (cf. p. 188, 196).
- DENTON, J. K., KELLEHER, P. J., JOHNSON, M. A., BAER, M. D., KATHMANN, S. M., MUNDY, C. J., WELLEN RUDD, B. A., ALLEN, H. C., CHOI, T. H. et JORDAN, K. D. (2019). « Molecular-level origin of the carboxylate head group response to divalent metal ion complexation at the air-water interface ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.30, p. 14874-14880. doi : 10.1073/pnas.1818600116 (cf. p. 187, 196).
- DEPALMA, J. W., KELLEHER, P. J., TAVARES, L. C. et JOHNSON, M. A. (2017). « Coordination-Dependent Spectroscopic Signatures of Divalent Metal Ion Binding to Carboxylate Head Groups : H₂- and He-Tagged Vibrational Spectra of M²⁺·RCO₂⁻ (M = Mg and Ca, R = -CD₃, -CD₂CD₃) Complexes ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.2, p. 484-488. doi : 10.1021/acs.jpcllett.6b02964 (cf. p. 180-182, 187).
- DONON, J., BARDAUD, J.-X., BRENNER, V., ISHIUCHI, S.-I., FUJII, M. et GLOAGUEN, E. (2022). « Stepwise dissociation of ion pairs by water molecules : cation-dependent separation mechanisms between carboxylate and alkali-earth metal ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.20, p. 12121-12125. doi : 10.1039/D2CP01158A (cf. p. 180-182, 184, 187, 194-196).
- NARA, M., TORII, H. et TASUMI, M. (1996). « Correlation between the Vibrational Frequencies of the Carboxylate Group and the Types of Its Coordination to a Metal Ion : An ab Initio Molecular Orbital Study ». *The Journal of Physical Chemistry* 100.51, p. 19812-19817. doi : 10.1021/jp9615924 (cf. p. 188, 196).
- PATEROVÁ, J., HEYDA, J., JUNGWIRTH, P., SHAFFER, C. J., RÉVÉSZ, Á., ZINS, E. L. et SCHRÖDER, D. (2011). « Microhydration of the Magnesium(II) Acetate Cation in the Gas Phase ». *The Journal of Physical Chemistry A* 115.25, p. 6813-6819. doi : 10.1021/jp110463b (cf. p. 187).
- SHANNON, R. D. (1976). « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ». *Acta Crystallographica Section A* 32.5, p. 751-767. doi : 10.1107/S0567739476001551 (cf. p. 180).
- SUTTON, C. C. R., SILVA, G. da et FRANKS, G. V. (2015). « Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes : Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts ». *Chemistry – A European Journal* 21.18, p. 6801-6805. doi : 10.1002/chem.201406516 (cf. p. 184, 196).
- TAKAYANAGI, H., BARDAUD, J.-X., HIRATA, K., BRENNER, V., GLOAGUEN, E., ISHIUCHI, S.-i. et FUJII, M. (2023). « Stepwise hydration of [CH₃COOMg⁺] studied by cold ion trap infrared spectroscopy : insights into interactions in the magnesium channel selection filters ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 25.35, p. 23923-23928. doi : 10.1039/D3CP00992K (cf. p. 179, 184).

Conclusion et perspectives sur l'étude de la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium

Sommaire

3-4.1 Bilan sur la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium

3-4.2 Perspectives de cette étude

3-4.2.1 Modifications expérimentales

3-4.2.2 Vers de nouveaux systèmes

Bibliographie du chapitre 3-4

3-4.1 Bilan sur la dissociation ionique induite par microhydratation de l'acétate de magnésium et de calcium

Dans ce chapitre, nous avons exploré en détail les mécanismes de dissociation ionique de l'acétate de magnésium et de calcium induits par l'ajout progressif de molécules d'eau. Les résultats obtenus grâce à la spectroscopie *photodissociation infrarouge - infrared photon dissociation (IRPD)*, combinés aux calculs de fréquences vibrationnelles harmoniques corrigées, ont permis de mieux comprendre l'évolution structurale des paires d'ions sous l'effet de la microsolvatation. Il a été démontré que la solvatation progressive entraîne une diminution des interactions ioniques et une modification du type d'appariement ionique ainsi que de la coordination du groupement carboxylate, révélant ainsi le rôle de l'eau, non plus comme simple solvant, mais comme un réactif à part entière dans la réaction de dissociation ionique.

L'étude expérimentale a mis en évidence l'apparition de plusieurs ensembles de

transitions spectroscopiques, correspondant à différentes configurations structurales de la paire d'ions au niveau de la sphère de coordination du carboxylate. Cette attribution va au-delà des simples groupes CIP bidentate (CIP-b), CIP monodentate (CIP-m) et paire d'ions à solvant partagé - *solvent-shared ion pair* (SIP). Grâce à la méthodologie originale employée, nous avons déterminé que ces différentes signatures spectroscopiques peuvent être attribuées à des familles spécifiques de structures définies par la sphère de coordination du carboxylate. Cela renforce notre compréhension des processus élémentaires intervenant dans la dissociation ionique, qui s'avèrent différentes pour les deux paires d'ions.

Nous avons alors établi que le mécanisme de dissociation ionique pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)$ $(\text{H}_2\text{O})_n$ suit une séquence univoque de réactions élémentaires dans la première sphère de coordination du carboxylate, aboutissant potentiellement à un début de dissociation de la paire d'ions. Quant au magnésium, bien que des similitudes structurelles aient été observées avec le calcium, le mécanisme de dissociation ionique s'est révélé moins linéaire, offrant plusieurs chemins possibles vers la dissociation ionique. Ces résultats soulignent l'importance de la nature du cation dans le processus de dissociation ionique.

En conclusion, cette étude apporte un nouvel éclairage sur le rôle de l'eau dans la dissociation ionique. Il ne s'agit plus seulement d'une expérience de microsolvatation, mais bien de la réactivité contrôlée par l'ajout séquentiel de molécules d'eau. Les résultats obtenus ouvrent la voie à de futures investigations pour approfondir notre compréhension des mécanismes de dissociation ionique en présence de molécules d'eau.

3-4.2 Perspectives de cette étude

3-4.2.1 Modifications expérimentales

La suite des travaux sur l'étude de la dissociation induite par microhydratation des paires d'ions similaires se divise en deux axes principaux.

Premièrement, comme nous l'avons constaté, le mécanisme de dissociation ionique pour l'acétate de magnésium n'est pas univoque. Il serait donc pertinent de poursuivre l'ajout de molécules d'eau, au moins autant que pour l'acétate de calcium, afin de vérifier si la série D apparaît également dans ce cas. Il serait aussi intéressant de poursuivre l'étude de l'acétate de calcium permettant de déterminer à quelle taille d'agrégats le comportement tend réellement vers celui observé en solution, comme prévu par DENTON et al. (2019).

Le second axe pourrait également consister à étendre l'étude initiée par DONON et al. (2022) sur le baryum. Ce dernier n'a été étudié que jusqu'à 5 molécules d'eau autour de la paire d'ions, et un comportement déjà distinct a été observé en ce qui concerne la solvatation. Comme illustré dans la [figure 3-4.1](#), la taille du baryum entraîne une solvatation simultanée de l'acétate et du cation. On s'attend donc à observer une dissociation ionique avec un nombre réduit de molécules d'eau autour de la paire d'ions.

Ces deux études s'appuieraient sur de nouvelles expériences IRPD ainsi que sur l'utilisation de la méthodologie théorique exposée dans les deux chapitres précédents.

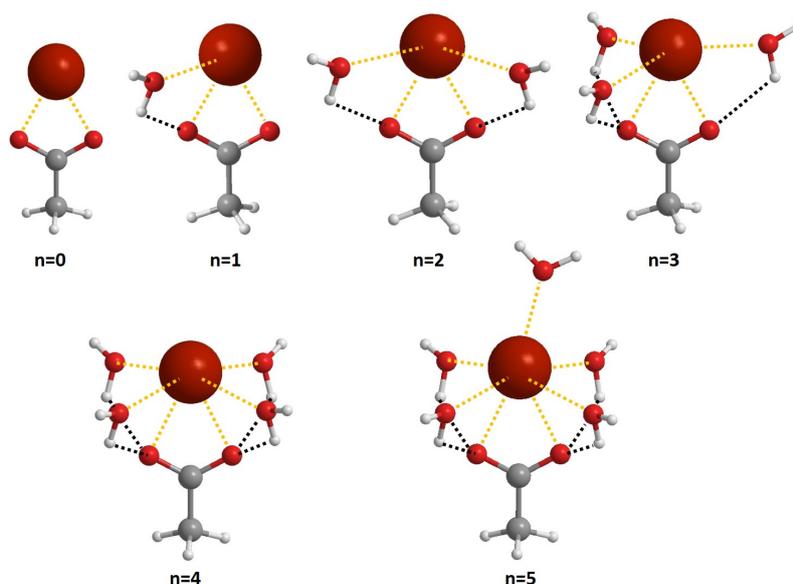


FIGURE 3-4.1 – Structures calculées des agrégats de $(\text{Ba}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5}$ par *RI-B97-D3/dhf-TZVPP* En pointillé noir : liaisons hydrogènes et en pointillé orange : lien entre le cation et sa première sphère de solvatation. Adaptée de DONON et al. (2022).

3-4.2.2 Vers de nouveaux systèmes

★ Microhydratation d'une paire d'ions cation-peptide

L'étude que je vous ai présentée porte sur un système modèle avec l'acétate comme anion qui est l'une des structures les plus simples pour un carboxylate. L'objectif serait désormais de se tourner vers l'étude de la dissociation ionique induite par l'eau entre Ca^{2+} et un peptide montré sur la figure 3-4.2. En effet, la séquence peptidique est celle se trouvant au niveau du filtre de sélection et est donc impliquée dans la sélection et le transport d'ions Ca^{2+} au sein d'un canal ionique transmembranaire spécifique aux ions Ca^{2+} (TANG et al., 2014).

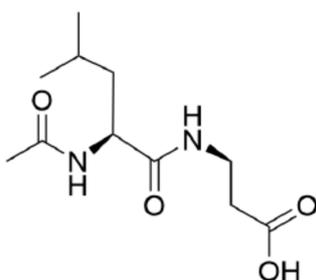


FIGURE 3-4.2 – Structure de LD. Adaptée du rapport de master thesis de Yurika Hayakawa.

L'étude expérimentale par spectroscopie infrarouge de la microhydratation de la paire d'ions (Ca^{2+} , LD^{-}) a déjà été réalisée par Yurika Hayakawa, Keisuke Hirata, Shunichi Ishiuchi et Masaaki Fujii. Ils ont observé des variations spectroscopiques en ajoutant

jusqu'à neuf molécules d'eau (cf. rapport de master thesis de Yurika Hayakawa). Pour mieux interpréter ces résultats, une comparaison avec la microhydratation de l'acétate de calcium, ainsi que des calculs de fréquences vibrationnelles, sont envisagés. Cette approche permettrait d'explorer la compétition entre les différentes formes d'appariement ionique possibles, comme illustré par la **figure 3-4.3**. Comme le montre cette figure, dans ce système, le cation peut interagir avec le groupement carboxylate pour former une paire d'ions comme dans l'acétate de calcium. Cette interaction peut évoluer de **CIP-b** à **CIP-m**, puis à **SIP** suivant le nombre de molécules d'eau. Cependant, le cation peut aussi se lier au carbonyle, formant alors un complexe tridentate voire tétradentate dont on peut suivre l'évolution à travers la vibration du groupement C=O du carbonyle sur le spectre IR.

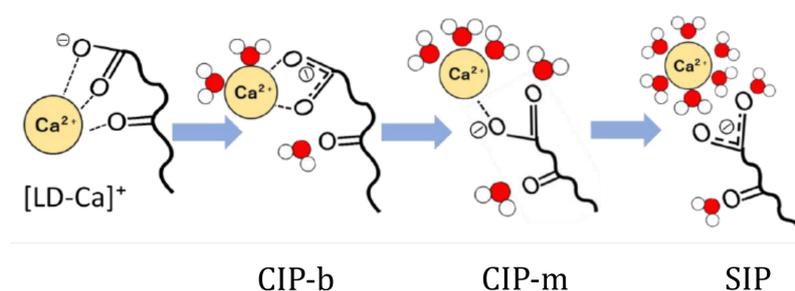


FIGURE 3-4.3 – Illustration des changements dans l'appariement ionique possiblement induit par l'eau pour (Ca²⁺, LD⁻). Adaptée du rapport de master thesis de Yurika Hayakawa.

★ Vers l'étude de paires d'ions globalement neutres

Comme mentionné dans l'introduction, il existe relativement peu d'études sur les paires d'ions neutres en phase gazeuse, et encore moins sur leur microsolvatation, car il est difficile d'obtenir ce type de structure en phase gazeuse.

Cependant, la nouvelle source de vaporisation présentée dans la première partie de ce manuscrit pourrait être utilisée pour générer ces types de structures supramoléculaires. En effet, en partant d'une solution contenant des paires d'ions et un peu d'eau, il est envisageable, grâce à cette technique, de former et d'observer des agrégats entre les paires d'ions et l'eau puis de réaliser de la spectroscopie laser résolue en conformation de ces derniers. L'utilisation des phénylacétate d'alcalins, étudiés par HАВKА et al. (2019), pourrait constituer un bon point de départ, car leur spectroscopie en phase gaz est déjà bien connue. Ce point illustre la nécessité de développer des nouvelles sources moléculaires qui permettent d'aborder des thématiques nouvelles au travers des objets formés.

Bibliographie du chapitre 3-4

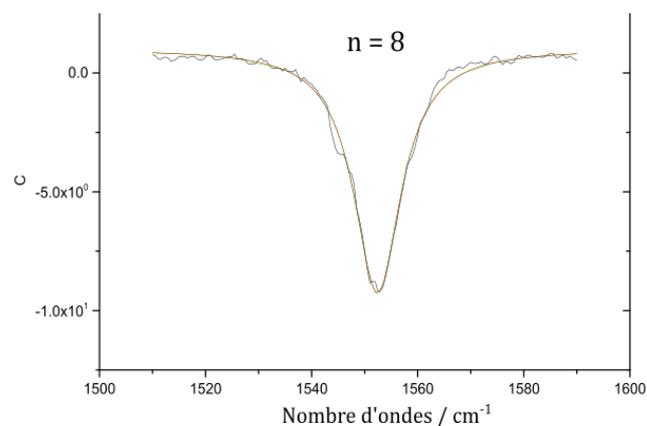
DENTON, J. K., KELLEHER, P. J., JOHNSON, M. A., BAER, M. D., KATHMANN, S. M., MUNDY, C. J., WELLEN RUDD, B. A., ALLEN, H. C., CHOI, T. H. et JORDAN, K. D. (2019). « Molecular-level origin of the carboxylate head group response to divalent metal ion complexation at the air–water interface ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.30, p. 14874-14880. DOI : [10.1073/pnas.1818600116](https://doi.org/10.1073/pnas.1818600116) (cf. p. 204).

- DONON, J., BARDAUD, J.-X., BRENNER, V., ISHIUCHI, S.-I., FUJII, M. et GLOAGUEN, E. (2022). « Stepwise dissociation of ion pairs by water molecules : cation-dependent separation mechanisms between carboxylate and alkali-earth metal ions ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.20, p. 12121-12125. doi : [10.1039/D2CP01158A](https://doi.org/10.1039/D2CP01158A) (cf. p. 204, 205).
- HABKA, S., VERY, T., DONON, J., VAQUERO-VARA, V., TARDIVEL, B., CHARNAY-POUGET, F., MONS, M., AITKEN, D. J., BRENNER, V. et GLOAGUEN, E. (2019). « Identification of ion pairs in solution by IR spectroscopy : crucial contributions of gas phase data and simulations ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.24, p. 12798-12805. doi : [10.1039/C9CP00700H](https://doi.org/10.1039/C9CP00700H) (cf. p. 206).
- TANG, L., GAMAL EL-DIN, T. M., PAYANDEH, J., MARTINEZ, G. Q., HEARD, T. M., SCHEUER, T., ZHENG, N. et CATTERALL, W. A. (2014). « Structural basis for Ca²⁺ selectivity of a voltage-gated calcium channel ». *Nature* 505.7481, p. 56-61. doi : [10.1038/nature12775](https://doi.org/10.1038/nature12775) (cf. p. 205).

Annexe A : Ajustement de la bande de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour les spectres IR de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$

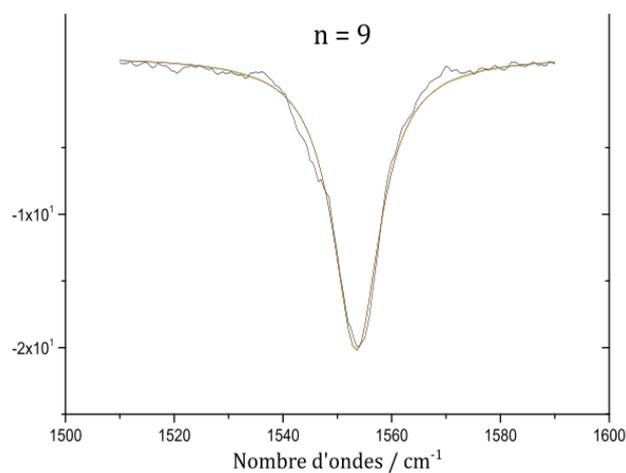
Les pics de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ (montrés ici comme des signaux atténués) sont ajustés avec le nombre minimal de fonctions de Lorentz nécessaires pour reproduire la forme totale du pic. Cette procédure est principalement effectuée afin d'extraire les valeurs des fréquences dans le cas d'un doublet non résolu. La largeur de chaque fonction de Lorentz dans les doublets est contrainte d'être égale. Dans le cas où les modes de flexion de l'eau se chevauchent de manière significative avec les pics de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, ils sont également inclus comme fonctions de Lorentz arbitraires dans la fonction d'ajustement total et marqués d'un * dans les tableaux correspondants. Veuillez noter que tous les spectres sont tracés en fonction des fréquences brutes. Les fréquences calibrées peuvent être obtenues en décalant les valeurs brutes de $-3,5 \text{ cm}^{-1}$. Ces graphiques sont adaptés du SI de BARDAUD et al. (2024).

Pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$:



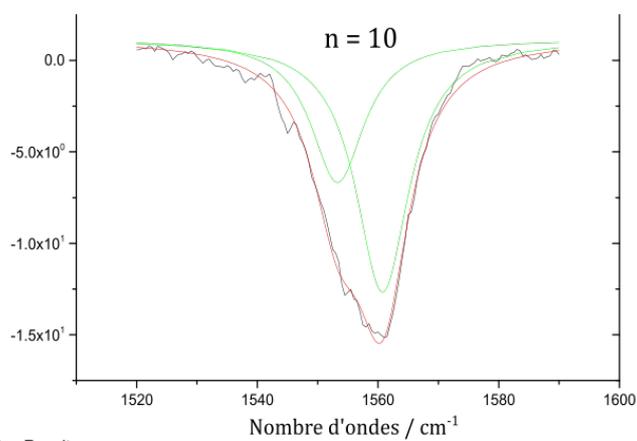
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-159.63841	10.81154	-10.28256	1552.41169	-100



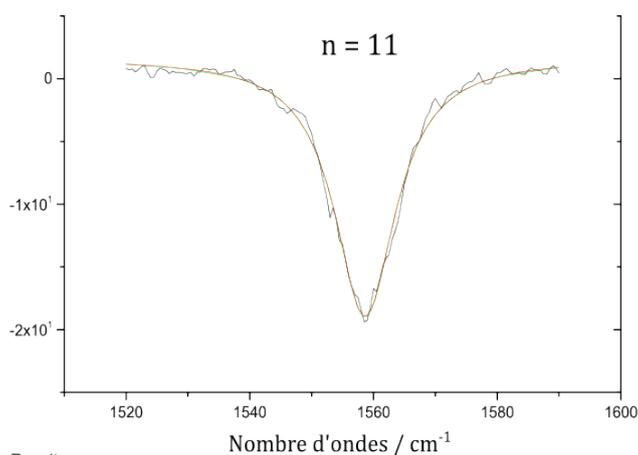
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-332.02051	10.46601	-22.03456	1553.5034	-100



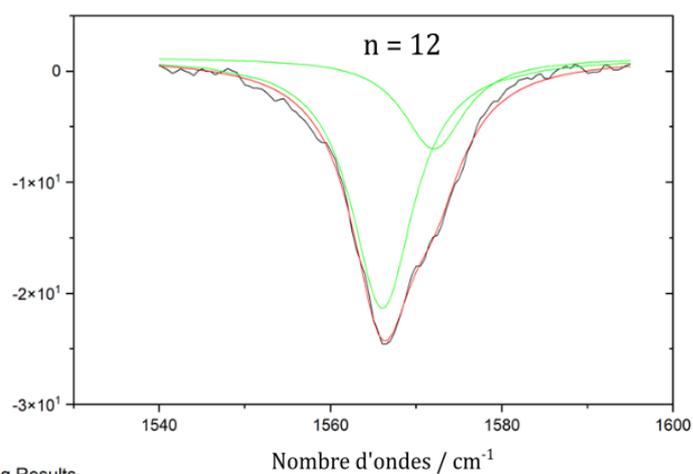
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-119.64178	10.78981	-7.82248	1553.28989	-36.2283
2	Lorentz	-210.60222	10.78981	-13.80593	1560.7494	-63.7717



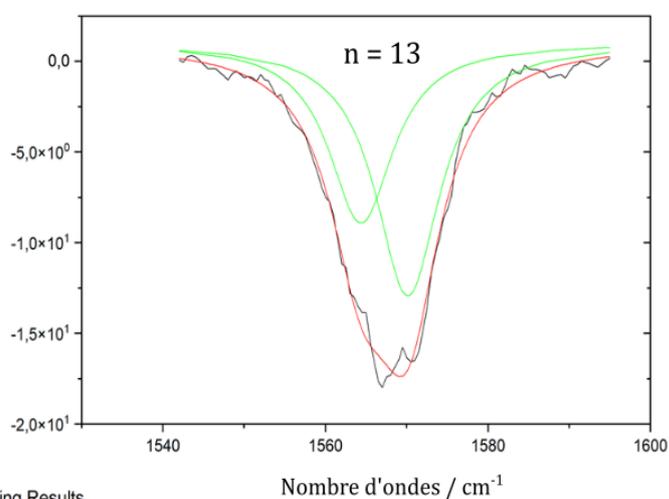
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-347.03496	12.04391	-20.60193	1558.65026	-100



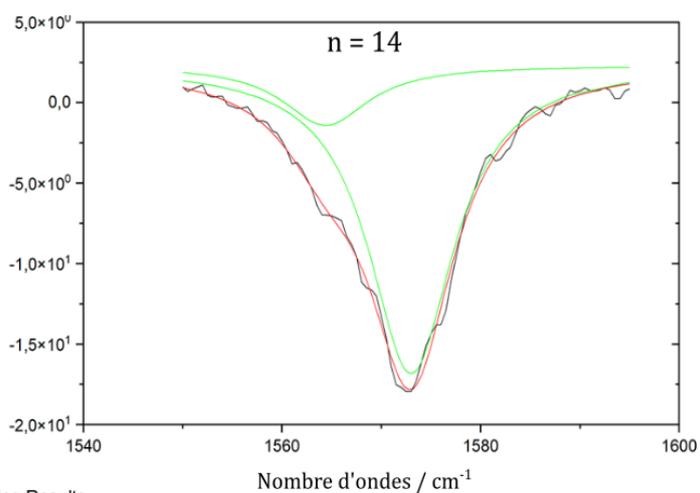
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-281,51643	8,8316	-22,58868	1566,06052	-73,29719
2	Lorentz	-102,55893	8,8316	-8,25212	1572,07119	-26,70281



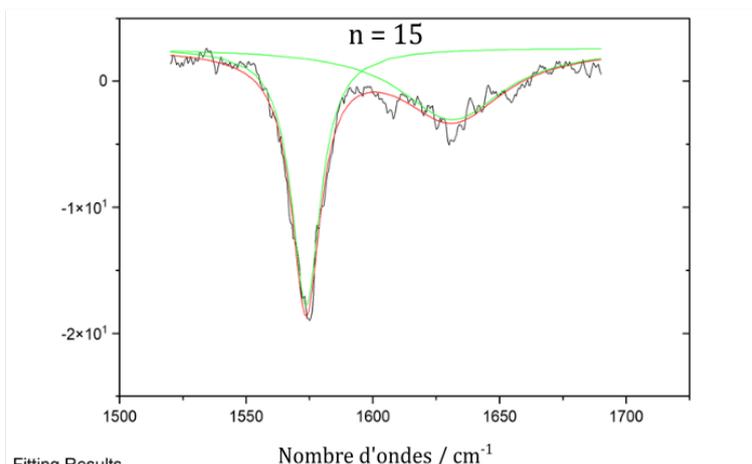
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-132,89011	9,66593	-9,91831	1564,37293	-41,5389
2	Lorentz	-187,02714	9,66593	-13,92274	1570,12172	-58,4611



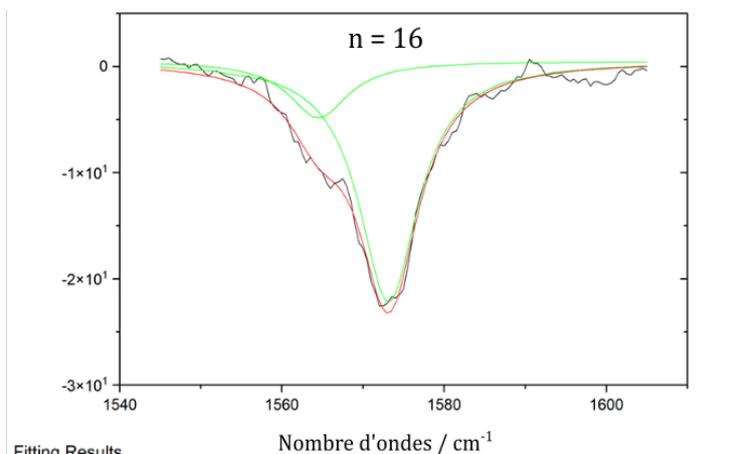
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-269,11574	10,48628	-19,12713	1572,99346	-84,00631
2	Lorentz	-51,23607	10,48628	-3,72631	1564,38707	-15,99369



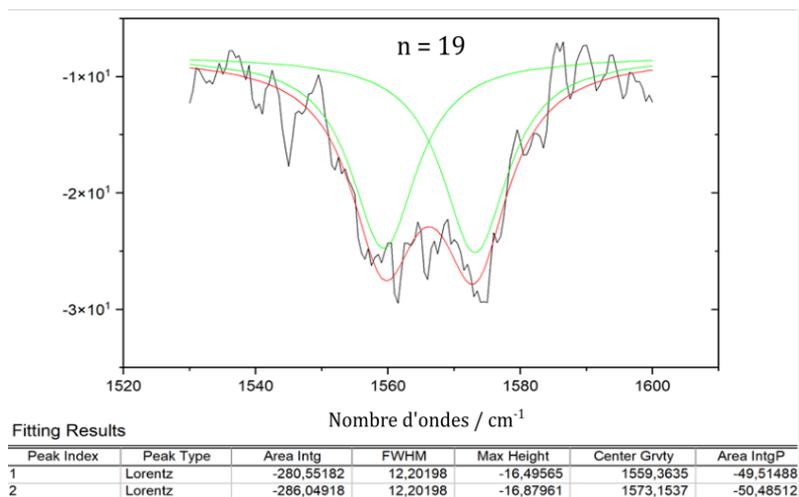
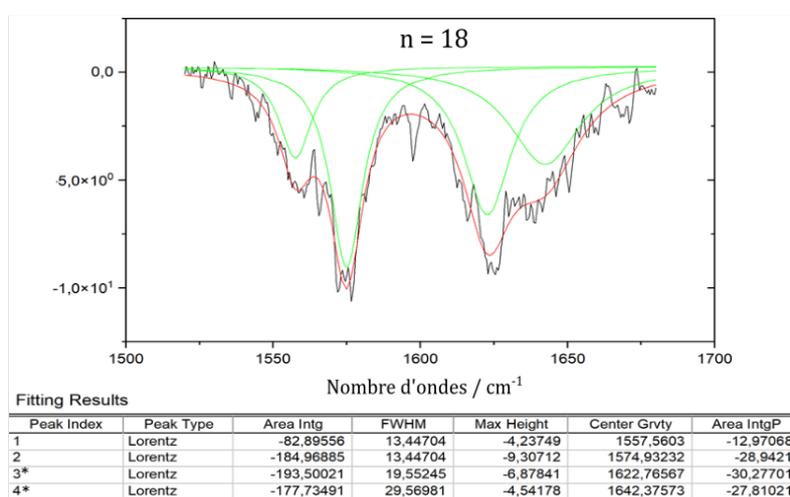
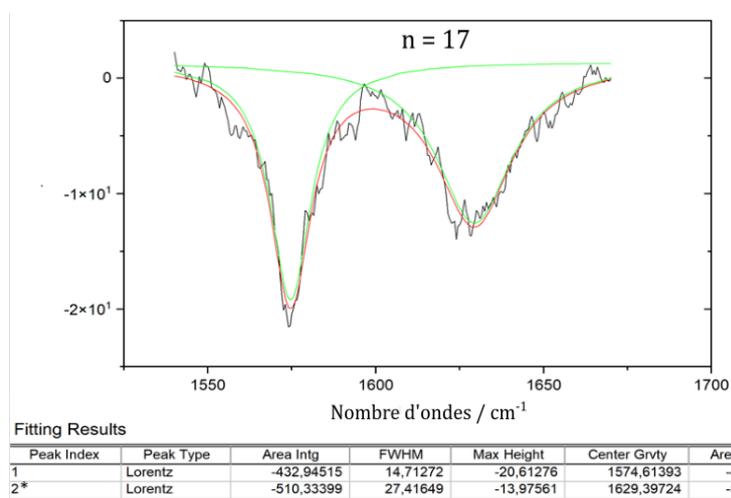
Fitting Results

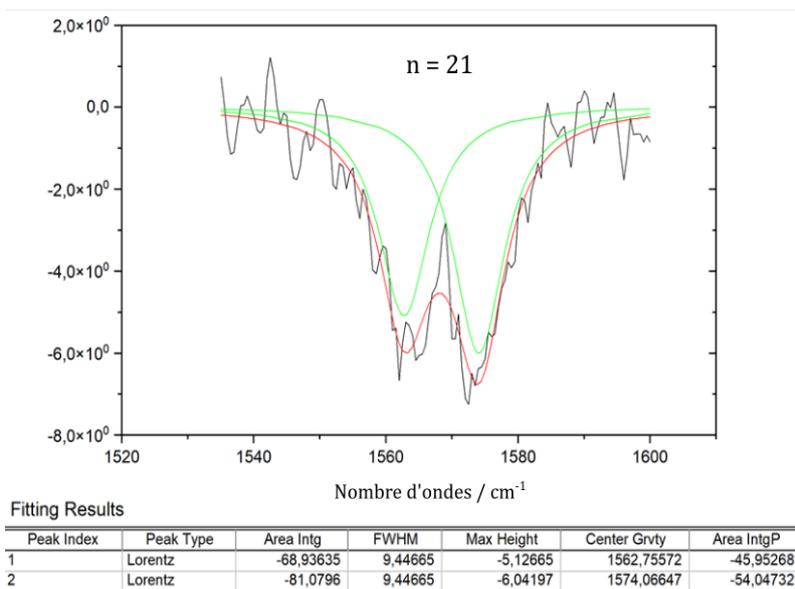
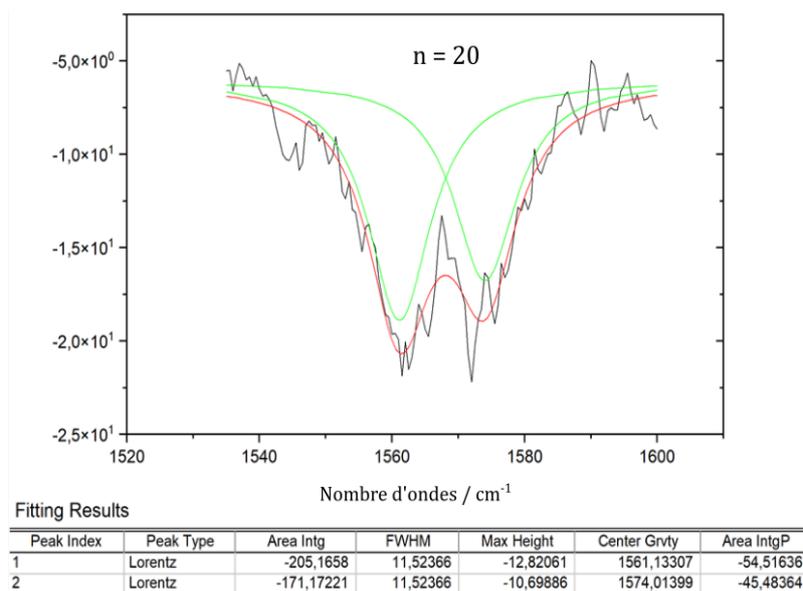
Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-418,2828	13,86757	-20,42537	1573,60448	-53,87248
2*	Lorentz	-358,14845	49,73999	-5,71256	1631,31971	-46,12752



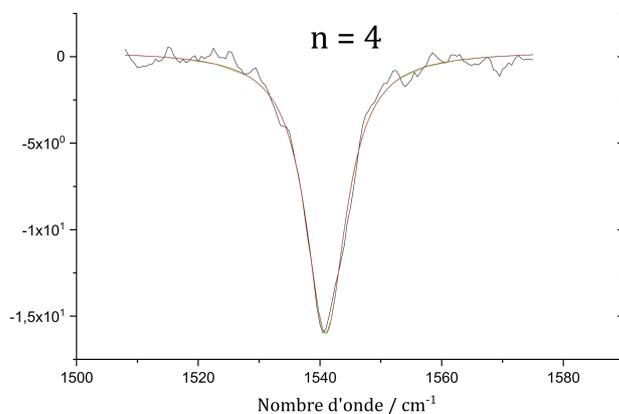
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-66,93294	8,95297	-5,3291	1564,492	-18,85778
2	Lorentz	-288,00247	8,95297	-22,62002	1573,15215	-81,14222



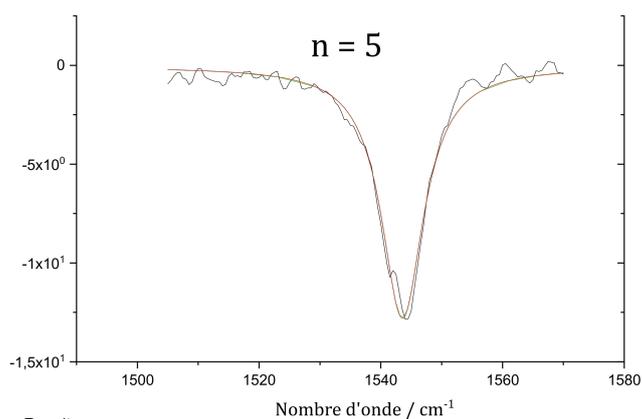


Pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$:



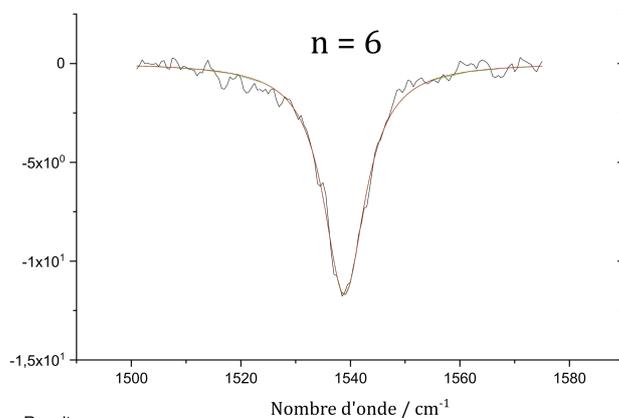
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-189,62932	7,99162	-16,3415	1540,94524	-100



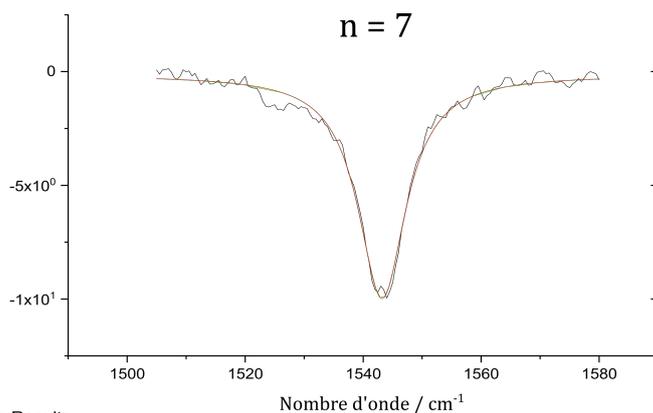
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-154,59739	8,44678	-12,73632	1543,56418	-100



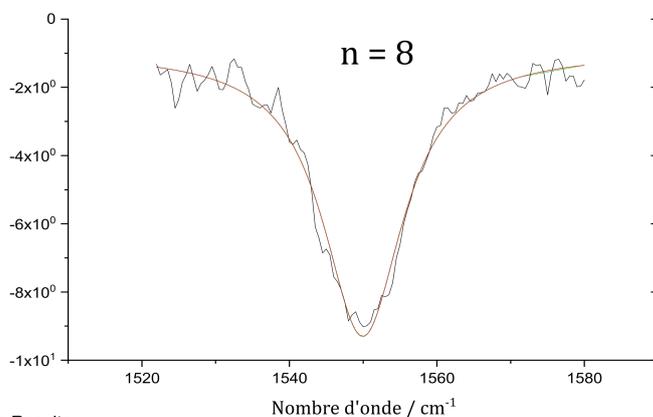
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-155,93437	9,15565	-11,76517	1538,8903	-100



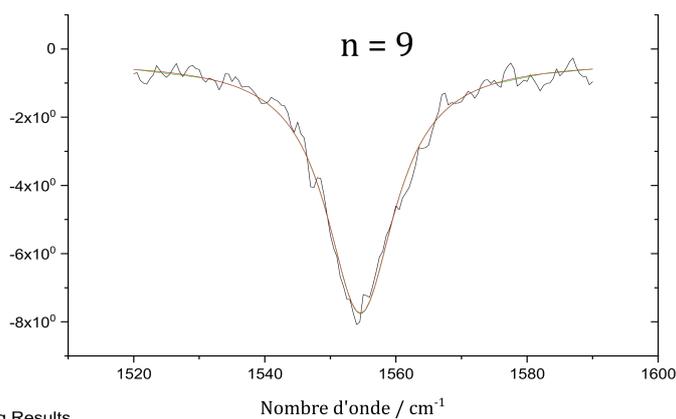
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-140,19376	9,90756	-9,8306	1543,20905	-100



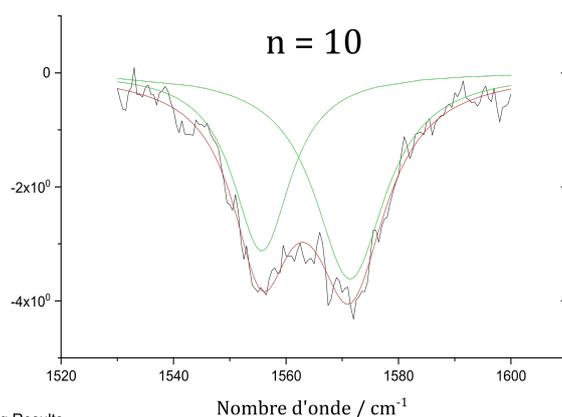
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-148,54511	13,2324	-8,33888	1549,95211	-100



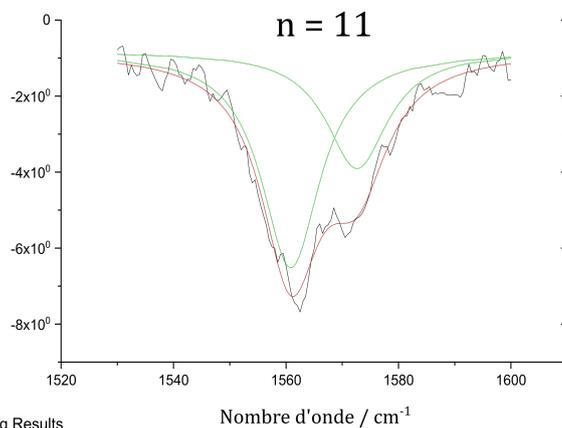
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-131,44134	12,77602	-7,40029	1554,58466	-100



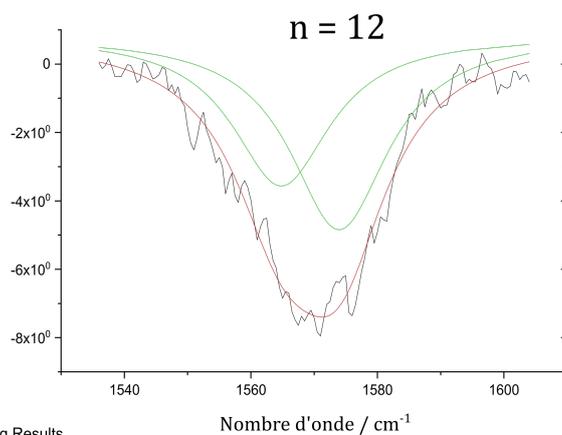
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-54,63898	12,59538	-3,14353	1555,68549	-42,01833
2	Lorentz	-75,39708	15,38123	-3,63751	1571,40537	-57,98167



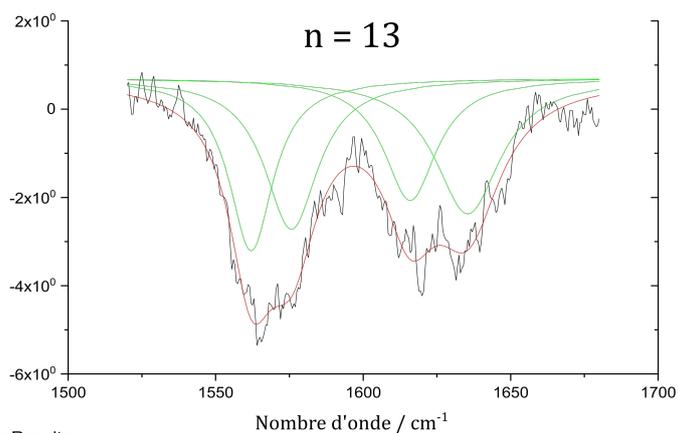
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-100,47155	12,72664	-5,68563	1560,84947	-64,0205
2	Lorentz	-56,46498	13,35568	-3,07822	1572,62481	-35,9795



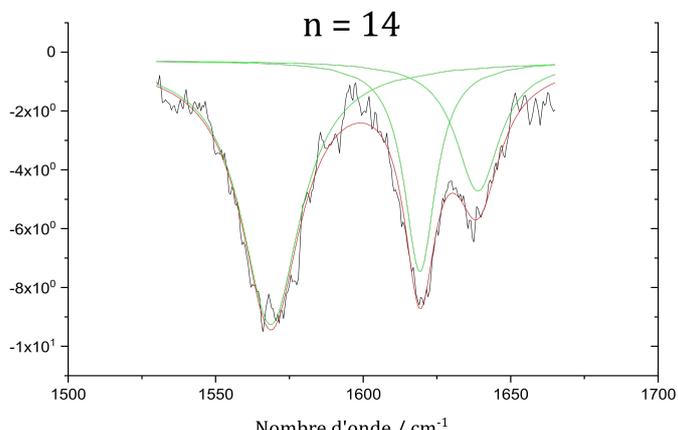
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-107,06283	18,88937	-4,37971	1564,80272	-43,5835
2	Lorentz	-138,58707	18,88937	-5,65866	1573,95133	-56,4165



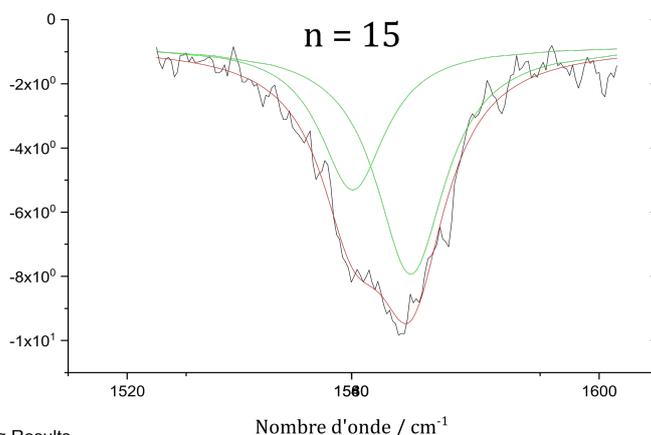
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-101,40024	18,17536	-3,91259	1562,04567	-24,82289
2	Lorentz	-107,67426	22,13378	-3,42624	1575,67594	-26,35877
3	Lorentz	-86,12903	21,71128	-2,77314	1615,95032	-21,08448
4	Lorentz	-113,29141	26,95985	-3,07687	1635,45387	-27,73386



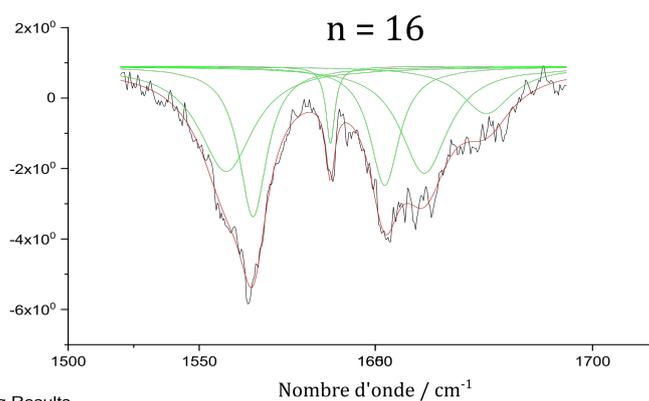
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-295,90929	24,31626	-8,97604	1568,68365	-54,67382
2	Lorentz	-135,62695	12,906	-7,1751	1619,26518	-25,05918
3	Lorentz	-109,69039	18,15271	-4,43668	1638,87919	-20,267



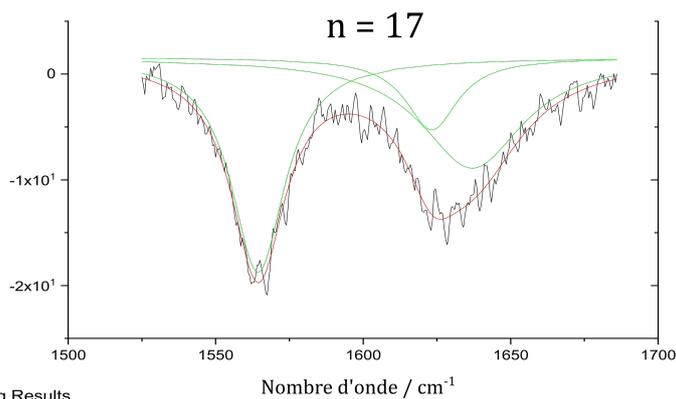
Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-85,52502	13,66405	-4,49101	1558,24225	-37,64446
2	Lorentz	-141,66648	14,34586	-7,1197	1568,07098	-62,35554



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-103,15012	25,27369	-2,97843	1560,30002	-25,49917
2	Lorentz	-81,8188	12,97422	-4,26151	1570,52084	-20,22597
3	Lorentz	-13,80283	4,08997	-2,18199	1600,01741	-3,41212
4	Lorentz	-68,37592	13,6202	-3,37371	1620,75907	-16,90283
5	Lorentz	-94,947	22,04445	-3,02681	1635,83974	-23,47132
6	Lorentz	-42,42877	23,66692	-1,33434	1659,47563	-10,48858



Fitting Results

Peak Index	Peak Type	Area Intg	FWHM	Max Height	Center Grvty	Area IntgP
1	Lorentz	-621,50043	22,0696	-20,27549	1564,37572	-44,53163
2	Lorentz	-210,95072	21,62778	-6,81782	1623,28892	-15,115
3	Lorentz	-563,18698	42,36108	-10,44033	1636,96709	-40,35337

Annexe B : Résultats des calculs de fréquences pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14,18}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$

Cette annexe donne dans des tableaux, les fréquences corrigées de $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ (f) et l'enthalpie libre relative à 130 K ($\Delta G(130\text{K})$) de chaque agrégat calculé pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ pour $n = 10, 14$ et 18 et pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$ pour $n = 10$. Ils donnent aussi les fréquences moyennes pondérées par l'énergie (F), l'écart type (σ), $F \pm \sigma$, $F \pm 2\sigma$ et les valeurs maximums de f : f_{\min} et f_{\max} pour chaque famille dans chaque taille d'agrégat. Ces données proviennent du SI de BARDAUD et al. (2024).

$n = 10$	$\Delta G(130K)$ kJ·mol ⁻¹	f cm ⁻¹	F cm ⁻¹	σ cm ⁻¹	$F \pm \sigma$ cm ⁻¹	$F \pm 2\sigma$ cm ⁻¹	f_{min} f_{max} cm ⁻¹
1 1 1	8.7	1547.8	1540.1	7.3	1532.8	1525.4	1532.2
	20.3	1533.2			-	-	-
	29.7	1541.3			1547.4	1554.8	1547.8
	32.0	1532.2					
2 1 1	2.3	1543.7	1549.1	6.4	1542.7	1536.4	1537.0
	10.4	1547.5			-	-	-
	13.3	1554.8			-	-	-
	14.9	1550.2			1555.5	1561.9	1556.7
	18.2	1543.6					
	18.6	1556.7					
	26.4	1537.0					
	37.6	1549.5					
2 1 2	11.6	1539.0	1533.7	3.6	1528.7	1530.0	1526.4
	13.5	1534.2			-	-	-
	13.5	1535.2			1539.0	1537.3	1541.0
	17.1	1532.6					
	17.2	1537.1					
	21.2	1528.8					
	24.9	1532.6					
<u>2</u> 2 ^b	7.5	1565.9	1560.3	10.9	1549.4	1538.4	1538.9
	8.9	1560.2			-	-	-
	9.3	1571.3			1571.2	1582.1	1578.7
	10.1	1538.9					
	16.0	1561.8					
	19.0	1570.2					
	22.1	1545.8					
	24.1	1578.7					
	25.0	1557.9					
	29.3	1551.7					
	29.4	1553.7					
<u>2</u> 2	0.0	1567.3	1565.0	15.2	1549.8	1538.2	1536.5
	8.0	1570.3			-	-	-
	10.3	1550.0			1580.0	1583.4	1582.1
	11.8	1546.5					
	12.2	1541.2					
	14.0	1572.0					
	17.5	1549.0					
	19.0	1565.5					
22.1	1575.0						

$2 3^b$	3.6	1542.5	1545.1	3.3	1541.9- 1548.4	1538.6- 1551.7	1539.8- 1550.8
	12.3	1542.9					
	12.7	1550.8					
	12.9	1546.1					
	13.5	1548.3					
	18.4	1544.0					
	22.4	1539.8					
	25.2	1543.8					
31.6	1544.7						
$3 2^b$	15.0	1582.1	1564.9	14.9	1549.9- 1579.8	1535.0- 1594.7	1541.1- 1582.1
	15.1	1541.1					
	15.2	1549.7					
	17.7	1560.9					
	19.6	1568.5					
	19.8	1572.9					
	20.2	1545.9					
	25.2	1575.6					
	27.5	1579.6					
	30.0	1576.6					
$3 2$	6.7	1547.2	1550.5	9.9	1540.4- 1560.4	1530.8- 1570.2	1539.5- 1563.0
	10.7	1563.0					
	11.4	1539.5					
	12.2	1552.4					

TABLEAU 3-4.1 – Résultats pour $(Ca^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{10}$.

$n = 14$	$\Delta G(130K)$ kJ·mol ⁻¹	f cm ⁻¹	F cm ⁻¹	σ cm ⁻¹	$F \pm \sigma$ cm ⁻¹	$F \pm 2\sigma$ cm ⁻¹	f_{min} f_{max} cm ⁻¹
2 1 1	12.6	1565.0	1554.7	7.8	1546.9 - 1562.5	1539.1 - 1570.3	1539.5 - 1565.0
	16.0	1548.6					
	27.0	1558.9					
	28.2	1560.4					
	29.1	1547.8					
	33.0	1552.8					
	33.9	1539.5					
	34.5	1555.5					
2 1 2	51.3	1548.6	1542.0	1.5	1540.5 - 1543.5	1538.9 - 1545.1	1541.1 - 1543.8
	21.9	1543.8					
	30.3	1541.1					
<u>2</u> 2 ^b	32.4	1541.1	1563.0	9.3	1553.7 - 1572.3	1544.5 - 1581.5	1546.4 - 1572.8
	12.9	1572.1					
	14.0	1567.0					
	15.0	1572.8					
	15.9	1563.6					
	17.0	1569.1					
	18.6	1546.4					
	22.0	1562.4					
22.8	1550.0						
<u>2</u> 2	44.4	1559.6	1556.7	7.0	1549.7 - 1563.8	1542.7 - 1570.8	1541.7 - 1569.0
	0.0	1569.0					
	2.4	1556.7					
	8.8	1541.7					
	14.9	1557.3					
	16.9	1552.0					
	16.9	1556.3					
	17.2	1559.7					
	23.2	1564.6					
	24.3	1562.4					
	31.5	1556.6					
39.9	1557.0						
<u>2</u> 3 ^b	3.9	1543.1	1545.3	3.4	1541.9 - 1547.9	1538.5 - 1550.8	1540.0 - 1551.1
	15.7	1547.5					
	16.3	1543.0					
	20.1	1550.2					
	21.5	1548.4					
	26.7	1543.2					

$\underline{2} 3$	18.4	1550.1	1557.5	8.0	1549.5 - 1565.5	1541.5 - 1573.5	1550.1 - 1566.0
	19.2	1566.0					
	25.2	1556.3					
$\underline{3} 2^b$	10.4	1577.0	1576.3	9.3	1567.0 - 1585.6	1557.7 - 1594.9	1560.3 - 1588.9
	13.0	1588.9					
	19.7	1560.3					
	20.4	1569.4					
	20.6	1572.7					
	22.4	1569.5					
	23.9	1588.1					
	26.4	1586.9					
31.0	1577.4						
$\underline{3} 2$	4.2	1572.4	1583.7	9.1	1574.6 - 1592.8	1565.5 - 1601.9	1572.4 - 1596.3
	8.1	1585.9					
	11.7	1580.7					
	15.9	1589.9					
	24.3	1596.3					
$\underline{3} 3^b$	16.5	1542.8	1542.9	2.8	1540.0 - 1545.7	1537.2 - 1548.5	1539.8 - 1545.9
	19.1	1539.8					
	24.7	1545.9					
	27.4	1540.5					
	30.9	1545.6					
$\underline{3} 3$	13.9	1569.9	1566.8	9.8	1557.0 - 1576.5	1547.2 - 1586.3	1556.6 - 1574.2
	17.5	1574.2					
	24.6	1555.6					
$3 2$	24.1	1555.1	1555.0	4.1	1551.0 - 1559.1	1546.9 - 1563.2	1546.3 - 1558.0
	34.7	1555.9					
	36.4	1558.0					
	43.0	1552.3					
$3 3$	32.3	1539.5	1539.4	0.9	1538.5 - 1540.3	1537.7 - 1541.1	1537.9 - 1539.5
	53.3	1539.1					
	69.7	1537.9					

TABLEAU 3-4.2 – Résultats pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{14}$.

$n = 18$	$\Delta G(130K)$ kJ·mol ⁻¹	f cm ⁻¹	F cm ⁻¹	σ cm ⁻¹	$F \pm \sigma$ cm ⁻¹	$F \pm 2\sigma$ cm ⁻¹	f_{min} f_{max} cm ⁻¹
$\underline{2 2^b}$	14.1	1560.4	1552.1	10.4	1541.7 - 1562.5	1531.3 - 1572.9	1540.8 - 1577.3
	16.9	1542.7					
	16.9	1540.8					
	17.4	1549.5					
	17.4	1552.0					
	23.7	1546.1					
	24.7	1552.1					
	29.3	1577.3					
	39.0	1556.0					
	40.9	1555.0					
$\underline{2 2}$	3.7	1556.4	1556.6	11.7	1544.9 - 1568.3	1533.2 - 1580.0	1546.7 - 1581.7
	6.5	1552.9					
	10.2	1546.7					
	13.4	1548.3					
	14.4	1562.3					
	20.3	1564.9					
	22.3	1581.7					
	22.6	1548.9					
$\underline{2 3^b}$	0.8	1548.6	1550.5	7.1	1543.4 - 1557.6	1536.3 - 1564.7	1540.9 - 1564.7
	8.7	1550.0					
	9.2	1549.5					
	12.2	1544.5					
	14.1	1540.9					
	16.1	1557.7					
	16.1	1562.3					
	16.6	1548.6					
	17.2	1542.5					
	17.7	1542.7					
	20.3	1564.7					
	20.4	1564.4					
	20.8	1547.6					
	25.0	1551.1					
	25.3	1557.3					
	26.2	1548.3					
	29.4	1552.9					
30.3	1553.8						
34.3	1551.4						
$\underline{2 3}$	18.1	1549.8	1550.1	3.5	1546.6 - 1553.6	1543.0 - 1557.2	1549.2 - 1555.6
	31.6	1555.6					
	39.8	1549.2					

$\underline{3} 2^b$	6.3	1570.9	1574.3	11.5	1562.9 - 1585.8	1551.4 - 1597.3	1560.1 - 1593.3
	8.2	1584.2					
	8.4	1571.3					
	13.0	1593.3					
	21.0	1560.5					
	21.1	1578.2					
	22.3	1568.1					
	23.9	1560.1					
$\underline{3} 2$	16.2	1562.1	1558.8	18.8	1540.1 - 1577.6	1521.3 - 1596.4	1544.0 - 1597.7
	17.5	1566.4					
	21.4	1547.5					
	24.0	1546.2					
	24.3	1544.0					
	30.6	1553.1					
	30.7	1597.7					
$\underline{3} 3^b$	7.9	1551.2	1549.4	8.9	1540.5 - 1558.3	1531.6 - 1567.2	1540.3 - 1571.1
	9.2	1547.7					
	9.8	1540.3					
	10.3	1549.6					
	11.7	1548.6					
	15.4	1546.8					
	15.7	1557.5					
	17.1	1547.5					
	18.1	1551.3					
	28.5	1555.1					
	37.0	1571.1					
	52.1	1559.4					
	60.5	1569.4					
$\underline{3} 3$	21.6	1550.8	1545.6	6.8	1538.8 - 1552.4	1532.0 - 1559.2	1536.5 - 1550.8
	27.1	1550.0					
	36.7	1536.5					
	38.9	1542.2					
3 2	0	1546.2	1551.0	16.3	1534.7 - 1567.3	1518.4 - 1583.6	1538.4 - 1590.2
	0.7	1545.5					
	2.6	1547.5					
	12.5	1540.4					
	13.3	1547.7					
	14.1	1557.6					
	17.9	1538.4					
	18.7	1565.5					
	20.9	1579.6					
	25.4	1585.0					
	30.8	1590.2					
	31.1	1551.3					
	34.2	1568.6					
	37.2	1575.9					
	39.1	1578.3					
	49.7	1556.2					
52.8	1560.6						

3 3	1.9	1547.1	1540.5	4.8	1535.8 - 1545.3	1530.9 - 1550.1	1532.2 - 1547.1
	2.0	1543.6					
	8.8	1544.4					
	9.0	1543.8					
	11.0	1534.7					
	11.8	1534.6					
	16.6	1539.8					
	18.1	1533.8					
	18.2	1541.2					
	27.1	1539.2					
	32.0	1532.2					
	34.3	1543.7					
	39.1	1537.9					
	71.8	1544.8					

TABLEAU 3-4.3 – Résultats pour $(Ca^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{18}$.

$n = 10$	$\Delta G(130K)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	f cm^{-1}	F cm^{-1}	σ cm^{-1}	$F \pm \sigma$ cm^{-1}	$F \pm 2\sigma$ cm^{-1}	f_{min} f_{max} cm^{-1}
1 1 1	4,4	1553,4	1546,1	6,6	1539,5	1532,9	1538,1
	16,8	1538,1			-	-	-
	46,4	1545,8			1552,7	1559,3	1553,4
	82,2	1545,8					
2 1 1	0,0	1552,1	1552,0	7,2			
	5,3	1551,5					
	9,6	1545,1			1544,8	1537,5	1538,7
	15,8	1564,1			-	-	-
	20,8	1546,4			1559,2	1566,5	1564,1
	26,6	1555,5					
	29,5	1548,4					
	46,1	1538,7					
64,8	1545,8						
2 1 2	0,4	1536,1	1536,0	4,0	1532,1	1528,1	1536,0
	5,9	1536,0			-	-	-
	39,1	1541,8			1540,0	1543,9	1543,7
	66,2	1543,7					
$\underline{2} 2^b$	14,0	1582,0	1567,1	9,9	1557,2	1547,3	1554,9
	15,5	1563,0			-	-	-
	20,9	1563,9			1577,1	1587,0	1582,0
	28,1	1567,0					
	32,5	1554,9					
$\underline{2} 2$	15,6	1571,8	1563,7	17,5	1546,2	1528,7	1554,1
	18,5	1564,8			-	-	-
	21,2	1554,1			1581,2	1598,8	1599,0
	31,3	1557,9					
	42,7	1577,5					
	44,4	1595,4					
	46,3	1599,0					
$\underline{2} 3^b$	12,0	1545,6	1546,9	7,8	1536,2	1532,4	1536,0
	15,6	1541,0			-	-	-
	18,0	1545,3			1556,4	1559,5	1556,3
	18,3	1547,9					
	20,0	1550,2					
	20,3	1550,3					
	23,7	1548,0					

2 3	23.9	1565.9	1560.3	14.1	1546.2 - 1574.4	1532.1 - 1588.5	1556.7 - 1587.2
	24.3	1556.7					
	38.6	1558.0					
	73.8	1587.2					
3 2 ^b	14.5	1564.4	1562.8	10.7	1552.1 - 1573.5	1541.4 - 1584.2	1546.0 - 1579.5
	19.7	1546.0					
	21.4	1565.4					
	24.8	1558.2					
	30.6	1573.3					
	33.8	1579.5					
61.3	1563.5						
3 2	18.6	1561.8	1569.0	15.8	1553.2 - 1588.7	1537.4 - 1600.6	1559.5 - 1588.7
	19.6	1561.4					
	25.2	1559.8					
	26.3	1559.5					
	30.2	1566.7					
	32.9	1570.1					
	37.3	1602.2					
	37.6	1588.3					
43.6	1588.7						
2 2	7.2	1539.6	1535.0	11.3	1523.7 - 1546.3	1512.4 - 1557.6	1519.7 - 1549.7
	11.4	1519.7					
	14.5	1531.4					
	15.5	1545.8					
	30.4	1549.7					
34.8	1528.3						
3 2	7.2	1549.4	1543.0	9.2	1533.8 - 1552.1	1524.6 - 1561.3	1532.0 - 1557.7
	27.3	1537.8					
	31.0	1532.6					
	35.9	1539.2					
	39.3	1543.7					
	41.7	1557.7					
	45.4	1551.0					
57.9	1532.0						

TABLEAU 3-4.4 – Résultats pour $(Mg^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{10}$.

$n = 14$	$\Delta G(130K)$ kJ·mol ⁻¹	f cm ⁻¹	F cm ⁻¹	σ cm ⁻¹	$F \pm \sigma$ cm ⁻¹	$F \pm 2\sigma$ cm ⁻¹	f_{min} f_{max} cm ⁻¹
2 1 1	24.8	1554.8	1557.9	8.8	1549.1 - 1566.6	1540.3 - 1575.4	1547.9 - 1571.1
	25.4	1551.5					
	27.5	1547.9					
	38.3	1571.1					
	38.5	1559.2					
	44.1	1568.3					
	45.1	1560.8					
	55.4	1548.1					
<u>2</u> 2 ^b	12.2	1557.6	1557.5	12.1	1545.5 - 1569.6	1533.4 - 1581.7	1542.9 - 1573.7
	25.0	1545.1					
	26.8	1573.7					
	29.8	1562.0					
	31.6	1542.9					
	35.2	1566.6					
<u>2</u> 2	25.2	1593.0	1583.3	8.9	1574.5 - 1592.4	1565.6 - 1601.4	1572.9 - 1593.0
	25.4	1572.9					
	35.5	1584.6					
	88.3	1576.6					
<u>2</u> 3 ^b	0.0	1546.5	1548.4	2.3	1546.1 - 1550.7	1543.7 - 1553.0	1546.5 - 1551.8
	9.0	1547.2					
	15.8	1551.2					
	24.8	1548.6					
	26.0	1551.8					
	26.8	1551.3					
<u>2</u> 3	31.8	1570.7	1568.1	10.7	1557.4 - 1578.9	1546.7 - 1589.6	1560.3 - 1582.2
	36.0	1582.2					
	37.4	1560.3					
	38.1	1559.2					
<u>3</u> 2 ^b	19.2	1555.4	1573.7	12.7	1561.0 - 1586.4	1548.3 - 1599.1	1555.4 - 1594.0
	24.1	1570.8					
	24.4	1561.5					
	25.0	1574.9					
	25.4	1561.9					
	27.0	1572.8					
	28.1	1581.0					
	28.2	1584.9					
	30.9	1594.0					
	33.9	1591.7					
	33.9	1565.3					

3 2	21.2	1588.6	1586.0	12.7	1573.2 - 1598.7	1560.5 - 1611.4	1570.2 - 1605.7
	28.1	1586.1					
	36.5	1605.7					
	33.6	1583.2					
	22.8	1570.2					
3 3 ^b	23.6	1549.3	1547.7	2.0	1545.7 - 1549.8	1543.7 - 1549.8	1544.8 - 1549.3
	26.0	1548.3					
	28.6	1544.8					
	31.1	1548.6					
3 2	13.9	1556.4	1551.4	7.5	1543.9 - 1558.9	1536.4 - 1566.4	1540.7 - 1558.8
	31.9	1540.7					
	51.2	1543.7					
	51.2	1544.2					
	57.3	1558.8					
	54.8	1552.3					
3 3	25.2	1540.2	1540.2	8.2	1532.0 - 1548.4	1523.8 - 1556.5	1523.9 - 1542.2
	55.7	1535.0					
	60.8	1542.2					
	67.2	1523.9					

TABLEAU 3-4.5 – Résultats pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^{-})(\text{H}_2\text{O})_{14}$.

Annexe C : Table des figures et listes des tableaux

Table des figures

1.1	Absorption directe vs spectroscopie d'action	6
1.2	Trois sources de désorption laser possibles	8
1.3	Schéma explicatif des différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique - <i>atmospheric pressure ionization</i> (IPA)	10
1.4	Représentation des gammes accessibles pour différentes techniques d'ionisation en fonction de la masse moléculaire et de la polarité du composé analysé	11
1.5	Schéma illustrant l'instrumentation et le principe de la dissociation multiphotonique infrarouge - <i>infrared multiphoton dissociation</i> (IRMPD) et de la IRPD	11
2-1.1	Diagramme 3D p, V, T pour CO_2 , avec projections sur les plans pT, pV et VT	18
2-1.2	Diagramme de phases du CO_2	19
2-1.3	schéma de principe du procédé détente rapide de solutions supercritiques - <i>rapid expansion of supercritical solutions</i> (RESS) et représentation du système de pulvérisation dans un procédé RESS	23
2-1.4	Aperçu sur la gamme de composés accessibles par modification de la phase mobile de la chromatographie à phase supercritique - <i>supercritical fluid chromatography</i> (SFC)	27

2-1.5	Distribution des techniques d'ionisation utilisées en SFC couplée à la spectrométrie de masse (SFC-SM) entre les années 2000 et 2018	28
2-1.6	Représentations schématiques de trois interfaces utilisées en SFC-SM	30
2-1.7	Configuration schématique des sources ionisation par électro- <i>electrospray ionization</i> (ESI), ionisation chimique à pression atmosphérique - atmospheric pressure chemical ionization (APCI) et photo-ionisation à pression atmosphérique - <i>atmospheric pressure photoionization</i> (APPI) utilisée dans l'étude ainsi que leur zone d'utilisation possible	31
2-1.8	Transition $S_0 \rightarrow S_1(0-0)$ du <i>para</i> -fluorotoluène dans différents gaz porteurs 34	34
2-2.1	Carte 2D montrant l'évolution de la masse volumique du CO_2 en fonction de la pression et de la température	45
2-2.2	Solubilité de la cétirizine à différentes pressions et températures dans le CO_2 supercritique ($\text{CO}_{2\text{sc}}$)	46
2-2.3	Schéma de la dissolution d'un soluté solide par le CO_2 suivant son état	46
2-2.4	Carte 2D montrant l'évolution de la viscosité dynamique du CO_2 en fonction de la pression et de la température	48
2-2.5	Lignes de Widom de diverses grandeurs thermodynamiques du CO_2	49
2-2.6	Diagramme P, T avec zoom sur le début de la zone supercritique faisant apparaître la ligne de Widom et les zones de CO_2 supercritique ayant les propriétés d'un liquide ($\text{CO}_{2\text{sc-L}}$) ou de CO_2 supercritique ayant les propriétés d'un gaz ($\text{CO}_{2\text{sc-G}}$)	50
2-2.7	Schéma et photo de la SFC	51
2-2.8	Distributions de vitesses obtenues pour des détentes d'hélium à partir d'un réservoir à 300 K, normalisées	53
2-2.9	Schéma explicatif d'un jet supersonique	54
2-2.10	Diagramme P, T avec zoom sur le début de la zone supercritique faisant apparaître la zone des conditions initiales de la vanne pulsée	56
2-2.11	Diagramme T, s du CO_2	57
2-2.12	Schéma du jet supersonique formé après la détente de CO_2 liquide ou $\text{CO}_{2\text{sc-L}}$ 59	59
2-2.13	Schéma de l'ionisation résonante à deux photons (IR2P) et expliquant la sélectivité à l'excitation de deux conformères	63
2-2.14	Diagrammes d'énergies potentielles montrant les transitions vibroniques verticales selon le principe de Franck-Condon	64
2-2.15	Schéma du principe de fonctionnement d'un laser à colorant dans le cas de l'utilisation de la coumarine 540A	65
2-2.16	Schéma du double spectromètre de masse	66
2-2.17	Schéma général du dispositif expérimental	69
2-3.1	Comparaison de la spectroscopie d'absorption UV-Visible de deux solutions de toluène	75
2-3.2	Exemple de chromatogramme	76
2-3.3	Schéma de la V1 de la source de vaporisation pulsée	77
2-3.4	Photo de la source V1	78
2-3.5	Évolution de l'intensité du signal de cations toluène en fonction du temps suivant deux injections	81

2-3.6	Ajustement par une exponentielle décroissante du second signal	82
2-3.7	Injections successives et signal d'ions	83
2-3.8	Profil de jet du toluène monomère	84
2-3.9	Spectroscopie de l'origine de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène	85
2-3.10	Spectroscopie de l'origine de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène	87
2-3.11	Ajustement des spectres montrés à la figure 2-3.10	88
2-3.12	Évolution de l'indice adiabatique γ en fonction de la température et de la pression	89
2-3.13	Évolution du spectre de masse en fonction différents temps (t_1, t_2, t_3, t_4) dans la détente	90
2-3.14	Profil de jet suivant une sélection en masse des agrégats	91
2-3.15	Spectroscopie des agrégats à délai vanne-laser (DVL) constant	93
2-3.16	Spectroscopie autour de la transition $\pi - \pi^*$ du toluène pour différentes espèces.	94
2-3.17	Spectroscopie d'absorption UV-Visible du toluène dans l'éthanol	95
2-3.18	Détermination largeur à mi-hauteur du premier pic du profil de jet	96
2-3.19	Spectroscopie par IR2P de l'acide phénylacétique	97
2-4.1	Spectroscopie d'absorption UV-Visible de la caféine dans le CO_{2sc}	103
2-4.2	Idée générale de la source V2 par rapport à la V1	104
2-4.3	Photo et schéma du nébuliseur commercial	106
2-4.4	Photo et schéma descriptif de la source V2	106
2-4.5	Schéma de principe de la source V2.0	108
2-4.6	Profil de jet de V2.0	109
2-4.7	Exemple de mauvais vidage entre deux impulsions	109
2-4.8	Spectroscopie du toluène pour la V2.0 et ajustement	111
2-4.9	Spectroscopie de la caféine vaporisée par désorption laser avec différents gaz porteur et pression génératrice	112
2-4.10	Profil du jet de la caféine avec V2.0	114
2-4.11	Spectres par IR2P de la caféine avec V2.0	114
2-4.12	Palet percé d'un trou de 500 μm	116
2-4.13	Zoom schématique sur le canal	116
2-4.14	Pièce assurant le bon vidage du canal et le centrage du nébuliseur	117
2-4.15	Spectre IR2P du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$	118
2-4.16	Effet du chauffage du canal sur l'intensité du signal de caféine à 35430 cm^{-1}	120
2-4.17	Profil de jet de la caféine pour un canal chauffé à 35 $^{\circ}\text{C}$	121
2-4.18	Spectres IR2P de la caféine dans la région de la première transition $\pi - \pi^*$ pour différentes conditions	121
2-4.19	Schéma descriptif et photo de la version V2.0 _g	124
2-4.20	Profil de jet du toluène pour la version V2.0 _g	125
2-4.21	Spectroscopie par IR2P du toluène avec la version V2.0 _g	125
2-4.22	Schéma descriptif et photo de la version V2 avec un gaz de gaine pulsé	126
2-4.23	Schéma V1	127
2-4.24	Spectroscopies par IR2P du toluène dans la région de la transition $\pi - \pi^*$ dans différentes conditions	128

2-4.25	Jet de CO ₂ pur passant de 180 bar à la pression atmosphérique pour les deux types de nébuliseurs utilisés	129
2-4.26	Profil de jet de la caféine pour le nébuliseur courbé	130
3-1.1	Graphique montrant la variation de la conductivité en fonction de la concentration pour une solution d'acétate de sodium	143
3-1.2	Schéma illustrant l'équilibre entre les ions libres et les ions appariés en solution aqueuse.	144
3-1.3	Schéma des différents types d'appariement ionique en équilibre dans le cadre d'un appariement d'ions en solution	146
3-1.4	Série de Hofmeister	148
3-1.5	Diagramme en volcan et schémas illustrant la règle : « law of matching water affinities »	149
3-1.6	Illustration des études menées par DONON et al. (2021) : passage des études en solution à la structure des paires d'ions par chimie quantique	151
3-1.7	Illustration des études menées par DONON et al. (2021) : passage des études en solution à la structure des paires d'ions par chimie quantique	156
3-2.1	Schéma explicatif de la spectroscopie IRPD	167
3-2.2	Dispositif expérimental permettant de réaliser la spectroscopie IRPD des agrégats	168
3-2.3	Schéma de la méthodologie de calcul	169
3-2.4	Schéma des trois groupes possibles	170
3-2.5	Graphique des fréquences expérimentales des modes d'élongation antisymétrique du carboxylate en fonction des fréquences harmoniques calculées	174
3-2.6	Représentation du poids w_i en fonction de l'enthalpie libre ΔG_i pour la famille 3 2 du groupe SIP pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=18}$	175
3-3.1	Structures de l'acétate de magnésium et de sodium	180
3-3.2	Spectres IRPD des agrégats de $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5}$ (à gauche) et $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$ (à droite) sélectionnés en masse et marqués par H ₂	181
3-3.3	Structures calculées des agrégats de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-8}$	183
3-3.4	Spectres IRPD des agrégats de $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=8-21}$ (à gauche) et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=4-17}$ (à droite) sélectionnés en masse et marqués par H ₂	184
3-3.5	Nombres d'onde expérimentaux des transitions $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-21}$ et $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-17}$ résultant des ajustements	186
3-3.6	Exemple de structures étudiées par chimie numérique pour les trois tailles d'agrégats pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$	187
3-3.7	Première sphère de coordination du groupement carboxylate pour différents types d'appariements ioniques	189
3-3.8	Enthalpies libres à 130 K pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14,18}$	191
3-3.9	Enthalpies libres à 130 K pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=10,14}$	191
3-3.10	Superpositions des nombres d'onde expérimentaux (• ou * pour les transitions non résolues) et théoriques moyens (★) des transitions $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour $(\text{Ca}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$	195

3-3.11	Mécanisme présentant les réactions (isomérisation, addition ou insertion d'une molécule d'eau) se produisant dans la première sphère de coordination du groupement carboxylate amenant à la dissociation de la paire d'ion	197
3-3.12	Présentation des trois mécanismes possibles pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$	199
3-3.13	Superpositions des nombres d'onde expérimentaux (\bullet ou $*$ pour les transitions non résolues) et théoriques moyens (\star) des transitions $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$	199
3-4.1	Structures calculées des agrégats de $(\text{Ba}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5}$	205
3-4.2	Structure de LD	205
3-4.3	Illustration des changements dans l'appariement ionique possiblement induit par l'eau	206

Liste des tableaux

2-1.1	Tableau récapitulatif des différents procédés de génération de particules. D'après BADENS (2012)	25
2-2.1	Proportion relative moyenne des espèces présentes dans la détente pour une molécule d'analyte.	61
2-3.1	Récapitulatif des paramètres de la SFC habituellement utilisés.	77
2-3.2	Masses molaires des composés du mélange ternaire à vaporiser.	80
2-3.3	Temps de vidange lié aux deux injections.	82
2-3.4	Proportion relative moyenne d'espèces présentes dans la détente pour une molécule de toluène.	83
2-3.5	Récapitulatif des différentes conditions expérimentales pour réaliser la spectroscopie du toluène.	86
2-3.6	Constantes rotationnelles du toluène dans l'état fondamental (S_0) et dans l'état excité (S_1) d'après (BORST ET PRATT, 2000).	87
2-3.7	Températures rotationnelles obtenues à partir des ajustements de contour rotationnel des spectres de la figure 2-3.10.	87
2-3.8	Valeur de l'indice adiabatique γ pour différents gaz à 1 bar et 25 °C	88
2-4.1	Masse molaire des composés du mélange ternaire de la solution s3 à va- poriser.	102
2-4.2	Récapitulatif des paramètres de la SFC habituellement utilisés pour V2. . . .	102
2-4.3	Proportion relative moyenne d'espèces présentes dans la détente pour une molécule d'analyte.	103
3-3.1	Tableau d'attribution de l'ensemble des fréquences de A, B, C et D pour $n = 10, 14$ et 18 aux familles de paires d'ions pour $(Ca^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_n$	193
3-3.2	Tableau d'attribution de l'ensemble des fréquences de A' et B' pour $n = 10$ et 14 aux familles de paires d'ions pour $(Mg^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_n$	194
3-4.1	Résultats pour $(Ca^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{10}$	223
3-4.2	Résultats pour $(Ca^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{14}$	225
3-4.3	Résultats pour $(Ca^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{18}$	228
3-4.4	Résultats pour $(Mg^{2+}, AcO^{-})(H_2O)_{10}$	230

3-4.5 Résultats pour $(\text{Mg}^{2+}, \text{AcO}^-)(\text{H}_2\text{O})_{14}$ 232

Productions scientifiques

- Donon, J.; Bardaud, J.-X.; Brenner, V.; Ishiuchi, S.-I.; Fujii, M.; Gloaguen, E. Stepwise Dissociation of Ion Pairs by Water Molecules : Cation-Dependent Separation Mechanisms between Carboxylate and Alkali-Earth Metal Ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24 (20), 12121–12125.
<https://doi.org/10.1039/D2CP01158A>.
- Takayanagi, H.*; Bardaud, J.-X.*; Hirata, K.; Brenner, V.; Gloaguen, E.; Ishiuchi, S.; Fujii, M. Stepwise Hydration of $[\text{CH}_3\text{COOMg}]^+$ Studied by Cold Ion Trap Infrared Spectroscopy : Insights into Interactions in the Magnesium Channel Selection Filters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25 (35), 23923–23928.
<https://doi.org/10.1039/D3CP00992K>.
- Liu, D.*; Bardaud, J.-X.*; Imani, Z.; Robin, S.; Gloaguen, E.; Brenner, V.; Aitken, D. J.; Mons, M. Length-Dependent Transition from Extended to Folded Shapes in Short Oligomers of an Azetidine-Based α -Amino Acid : The Critical Role of $\text{NH}\cdots\text{N}$ H-Bonds. *Molecules* **2023**, 28 (13), 5048.
<https://doi.org/10.3390/molecules28135048>.
- Bardaud, J.-X.*; Hayakawa, Y.*; Takayanagi, H.; Hirata, K.; Ishiuchi, S.; Fujii, M.; Gloaguen, E. Water-Induced Dissociative Mechanism of Carboxylate and Divalent Calcium Ions Revealed by IR Laser Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 9295–9300.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c01803>.

* : les auteurs ont contribué de manière équivalente