

THÈSE
pour obtenir le grade de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'EVRY VAL D'ESSONNE
Mention : Chimie
Spécialité : Chimie Analytique

soutenue par

Georges FAVRE

Etude des réactions "ions - molécules" en phase gazeuse dans les dispositifs de collision-réaction : Application à la résolution directe des interférences spectroscopiques en ICP-MS

Thèse co-dirigée par :
Jeanine TORTAJADA, René BRENNETOT et Frédéric CHARTIER

Jeudi 4 Décembre 2008

COMPOSITION DU JURY :

M.	Guy	BOUCHOUX	LMR, Ecole Polytechnique	Rapporteur
M.	René	BRENNETOT	CEA, Centre de Saclay, DEN/DPC/SECR/LANIE	Encadrant
M.	Frédéric	CHARTIER	CEA, Centre de Saclay, DEN/DPC	Encadrant
Mme	Marie-Pierre	GAIGEOT	LAMBE, Université d'Evry Val d'Essonne	Présidente
M.	Ryszard	LOBINSKI	LCABIE, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Mme	Jeanine	TORTAJADA	LAMBE, Université d'Evry Val d'Essonne	Directrice de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Élémentaires (LANIE) du Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay. Je tiens ici à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin au cours de cette thèse.

Je pense notamment à Monsieur Christophe POINSSOT, Chef, jusqu'en 2008, du Service d'Études du Comportement des Radionucléides (SECR) et à Monsieur Thierry ADVOCAT, qui a pris sa suite, ainsi qu'à Monsieur Frédéric CHARTIER, Madame Christine LAMOUREUX et Madame Florence GOUTELARD, Chefs successifs du LANIE pendant les trois années de cette thèse, pour m'avoir accueilli au sein de leurs unités et donner les moyens de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Une mention spéciale à Christine LAMOUREUX pour l'aide qu'elle a pu m'apporter.

Mes remerciements vont plus particulièrement à Messieurs René BRENNETOT et Frédéric CHARTIER, responsables tous deux de ce travail, pour m'avoir témoigné leur confiance, dès mon arrivée dans le laboratoire en 2005 à l'occasion de mon stage de fin d'étude. Quand j'y repense l'aventure avait même déjà commencé en 2004 à l'occasion de TPs ! Je profite de cette occasion pour ajouter une mention spéciale à René et à ses muffins du lundi matin...

Je tiens par ailleurs à remercier Madame le Professeur Jeanine TORTAJADA, 1^{re} Vice-Présidente du Conseil Scientifique de l'Université d'Evry-Val-d'Essonne, pour avoir accepté de diriger et suivre cette thèse pendant ces trois années.

J'adresse également ces remerciements à Monsieur le Professeur Ryszard LOBINSKI du Laboratoire de Chimie Analytique Bio-inorganique et Environnement (LCABIE) et à Monsieur le Professeur Guy BOUCHOUX du Laboratoire des Mécanismes Réactionnels de l'École Polytechnique pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger cette thèse en tant que rapporteurs. Que Madame le Professeur Marie-Pierre GAIGEOT soit chaleureusement remerciée pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je prie Monsieur Pierre VITORGE du Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules (CEA/LSRM) d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir initié aux joies des calculs de chimie quantique et fait bénéficier de ses connaissances au travers de ses nombreux conseils avisés.

Un grand merci à Messieurs Stéphane SCAPOLAN et Arnaud DELORME du Laboratoire de Radioanalyses et de Chimie de l'Environnement (CEA/LRCE) pour m'avoir permis d'accéder à leur ICP-MS. Cela a été l'occasion d'obtenir des résultats complémentaires précieux pour compléter cette étude.

Trois années de thèse, c'est aussi des problèmes techniques à résoudre, souvent... Que Messieurs Vincent DAUVOIS et Edmond BLANCHARD du LSRM soient tous les deux chaleureusement remerciés pour leur aide précieuse à ces moments-là.

Je souhaite vivement remercier Messieurs Christian LHERAULT et Jonathan BATEY de Thermo-Fisher Scientific pour avoir fait leur possible pour me communiquer les renseignements dont j'avais besoin dans le cadre de cette étude.

Une thèse est l'occasion de vivre au quotidien dans un laboratoire et de faire des rencontres. En ce sens, je remercie tous les membres du LANIE. Ceux qui ont pu croiser ma route le temps d'un stage (Anne-Laure, Téo, Ludivine, Thomas) ou pour plus longtemps. Je pense ici plus particulièrement à Guillaume, Nonell, Ln, Céline 1, Céline 2, Sonia, Jérémy, Edwige, Michel, Bich, Vivi.

Comment ne pas inclure dans ces remerciements les personnes du 459 pour leur bonne humeur, notamment à l'heure du déjeuner. Je pense à Thomas, Michèle 1, Michèle 2, Pascale, Skalpa, Ginette, Laurence, Christelle, Clémentine, Ivan et Gilles. Je garderai un souvenir ému des blagues " Rires et Chansons " de Pascal !

Une mention spéciale à mes camarades du pigeonnier pour leur bonne humeur et plus particulièrement à Mathieu pour les blind tests musicaux en zone. J'ajoute dans la liste des personnes à remercier les résidents du 391 au sens large et plus particulièrement Michel T., Carole B., le Belge, Dominique Y. et Geneviève pour leur gentillesse et les services qu'ils ont pu me rendre.

Evidemment je pense ici très fort aux Marseillais et assimilés : Adèle, Audrey, Emilie, Julien, Laurent, Lionel, Manon, Marion ; à mes anciens collocs : Kub, Guitou et Aurélie, ainsi qu'aux fidèles : Delphine, Jérémie, Morgan, Pascal, Philou, Rémi, Olivier, pour leur présence et leur amitié depuis toutes ces années. Merci d'avoir compris mes absences répétées, notamment dans la dernière ligne droite.

Enfin, j'exprime toute mon affection à mes parents, ma grand-mère, ma tante et mon oncle pour leurs encouragements et leur soutien sans faille, ainsi qu'à Carole pour avoir été à mes côtés et m'avoir soutenu lorsque j'en avais besoin. Merci d'être là.

Ça y est, je crois que je peux enfin le dire : j'ai terminé mes études...

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	9
Abstract	11
I Contexte	13
II Les interactions ions-molécules en phase gazeuse	19
1 Approche théorique	23
1.1 La théorie des collisions	23
1.1.1 Modèle des sphères dures	23
1.1.2 Modèle de Langevin	24
1.1.2.1 Cas d'une molécule apolaire : Constante de Langevin	24
1.1.2.2 Cas d'une molécule polaire : Constante de Langevin, Giomousis et Stevenson	25
1.1.3 Méthode de la trajectoire paramétrée	25
1.2 Efficacité d'une réaction	26
1.3 Libre parcours moyen	27
2 Techniques instrumentales dédiées	29
2.1 GIB-MS	29
2.1.1 Principe	30
2.1.2 Détermination des sections efficaces de réaction	31
2.1.3 Energie dans le référentiel du centre de masse	33
2.2 ICP/SIFT-MS	34
2.2.1 Principe	34
2.2.2 Détermination des constantes cinétiques pour des réactions successives	34
3 Calculs de chimie quantique	39

3.1	Résolution de l'équation de Schrödinger	39
3.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer	39
3.1.2	Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)	40
3.1.3	Approximation orbitale	40
3.1.4	Fonctions de Slater et gaussiennes	41
3.1.5	Base minimale, fonction de polarisation, fonction diffuse	42
3.1.6	Les pseudo-potentiels de cœur	42
3.2	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité, DFT	42
3.3	Contamination de spin	43
3.4	Analyse de la population électronique, NPA	43
 III Instrumentation		45
 4 Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif : ICP-MS		47
4.1	Principe	48
4.1.1	Système d'introduction de l'échantillon	48
4.1.1.1	Formation du plasma à couplage inductif (ICP)	48
4.1.1.2	Génération des ions	49
4.1.1.3	Contre-électrode	50
4.1.2	Interface et optique ionique	50
4.1.3	Filtre de masse et détection	51
4.1.3.1	ICP-MS Q : Le filtre quadripolaire	51
4.1.3.2	ICP-MS MC : Le secteur magnétique	52
4.1.4	Caractéristiques	52
4.2	Interférences en spectrométrie de masse	54
4.2.1	Types d'interférences	54
4.2.2	Voies possibles de résolution des interférences	55
4.2.2.1	Les méthodes séparatives	56
4.2.2.2	Les méthodes alternatives	56
 5 La cellule de collision-réaction		59
5.1	Processus collisionnel	59
5.2	Nombre moyen de collisions	60
5.3	La réactivité dans la cellule	62
5.3.1	Les différentes réactions mises en jeu	62
5.3.2	Conditions pour la résolution des interférences isobariques	63
5.3.3	Exemples d'application	65
5.4	ICP-MS Quadripolaire	66
5.4.1	Rôle de la cellule	66

5.4.2	Paramètres caractéristiques	66
5.4.3	Energie des ions	66
5.4.4	Discrimination par l'énergie cinétique (Principe KED)	67
5.5	ICP-MS Multi-Collection	68
5.5.1	Rôle de la cellule	68
5.5.2	Paramètres caractéristiques	69
IV	Résultats	71
6	Paramètres influençant la réactivité dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS	73
6.1	Densité moléculaire du gaz	73
6.1.1	Débits de gaz	73
6.1.2	Pression dans la cellule	74
6.1.2.1	ICP-MS Q X7 (<i>Thermo Fisher Scientific</i>)	75
6.1.2.2	ICP-MS MC Isoprobe (<i>VG Instruments</i>)	76
6.2	Energie des ions	77
6.2.1	ICP-MS Q X7 (<i>Thermo Fisher Scientific</i>)	78
6.2.1.1	Méthodologie employée : Mesure des pertes d'énergie des ions	78
6.2.1.2	Résultats	82
6.2.2	ICP-MS MC Isoprobe (<i>VG Instruments</i>)	90
6.3	Conclusion sur les paramètres influençant la réactivité dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS	91
7	Etude de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$	93
7.1	La mesure du Sr^{90}	93
7.1.1	Mesure de l'émission β du strontium-90	94
7.1.2	Mesure par spectrométrie de masse	94
7.2	Utilisation d' O_2 dans la cellule de l'ICP-MS Q X7	95
7.2.1	Réactivité observée	96
7.2.2	Interprétation à partir des données disponibles	98
7.3	Etude de la réactivité par une approche théorique	99
7.3.1	Détails des calculs	99
7.3.2	Optimisation de la base Lanl2DZ	99
7.3.3	Résultats	101
7.3.3.1	Ions MO^+	101
7.3.3.2	Ions MO_2^+	104
7.3.4	Comparaison avec les données expérimentales	106
7.3.4.1	Energies de liaison	106
7.3.4.2	Enthalpies de réaction	108

7.4	Conclusion sur la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par O_2	110
8	Réactivité des lanthanides avec NH_3	113
8.1	Etude préliminaire de la réactivité des cations lanthanides, Ln^+	114
8.1.1	Comportement vis-à-vis de différents gaz	114
8.1.1.1	Cas de O_2 , N_2O , CO_2	114
8.1.1.2	Cas de NH_3	117
8.1.2	Conclusion sur la réactivité observée dans la cellule de l'X7	118
8.2	Profils cinétiques	119
8.2.1	Etude sur l'ICP-MS Q X7	119
8.2.1.1	Espèces formées	120
8.2.1.2	Limitations de la méthode	121
8.2.1.3	Conclusion sur le potentiel de l'ICP-MS Q X7 pour des études cinétiques	121
8.2.2	Etude sur sur l'ICP-MS MC Isoprobe	122
8.2.2.1	Adaptation de la méthode ICP/SIFT-MS	122
8.2.2.2	Application aux lanthanides (Nd, Sm, Eu, Gd et Dy)	128
8.2.2.3	Conclusion sur le potentiel de l'ICP-MS MC Isoprobe pour des études cinétiques	131
8.3	Périodicité de la réactivité sur la série	132
8.3.1	Etat des lieux	132
8.3.2	Cas de NH_3	133
8.4	Conclusion sur la réactivité des lanthanides	135
	Conclusions et perspectives	137
	Table des Figures	147
	Liste des Tableaux	147
	Bibliographie	148

Résumé

La Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif s'impose, de par ses multiples avantages, dont sa sensibilité et ses temps d'analyse réduits, comme la technique de spectrométrie de masse la plus répandue en analyse inorganique pour déterminer la concentration d'un isotope donné ou mesurer des rapports isotopiques. Le problème des interférences spectroscopiques, inhérent à cette technique, trouve une solution dans l'utilisation de dispositifs de collision-réaction. Une résolution *in situ* des interférences est en effet rendue possible par l'injection, dans la cellule de collision-réaction, d'un gaz judicieusement choisi. Les étapes de séparation chimiques, habituellement réalisées en amont de la mesure, et très pénalisantes dès lors que les échantillons manipulés sont radioactifs, peuvent ainsi être supprimées. La compréhension de la chimie des interactions « ions-molécules » en phase gazeuse est cependant primordiale pour optimiser l'efficacité de tels dispositifs. Pour cela, une connaissance précise des conditions expérimentales dans la zone de réaction s'avère cruciale, afin de pouvoir interpréter les réactivités observées.

Deux ICP-MS de conception différente, l'ICP-MS Quadripolaire X7 (*Thermo-Fisher Scientific*) et l'ICP-MS Multi-Collection Isoprobe (*VG Instruments*), sont utilisés dans cette étude. Les conditions expérimentales, existant dans la cellule de collision-réaction de chacun de ces deux instruments, sont déterminées en fonction des paramètres instrumentaux. Cette étude préliminaire est ensuite mise à profit dans le cadre de la résolution de deux interférences, caractéristiques au domaine du nucléaire. Une approche théorique par calculs de chimie quantique permet d'interpréter la formation des oxydes de zirconium, responsable de la suppression de l'ion interférent $^{90}\text{Zr}^+$, suite à l'utilisation d' O_2 dans la cellule de collision-réaction pour permettre la mesure du radionucléide ^{90}Sr . Le cas de la réactivité de cinq cations lanthanides (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) avec plusieurs gaz (O_2 , N_2O , CO_2 , NH_3) est par ailleurs étudié expérimentalement. L'efficacité de l'ammoniac pour résoudre les interférences isobariques Eu/Gd est mise en évidence. Une périodicité de la réactivité sur la série des lanthanides, due à la configuration électronique de l'état fondamental des cations Ln^+ , est proposée pour expliquer les différences de comportements observées.

Abstract

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry emerged as the most widespread mass spectrometry technique in inorganic analytical chemistry for determining the concentration of a given isotope or measuring isotope ratio, because of its numerous assets, which in particular its sensitivity and its short analysis time. The problem of spectroscopic interferences, inherent to this technique, finds a solution through the use of collision-reaction devices. An *in situ* interference removal is feasible with the addition of a well selected gas in the collision-reaction cell. The chemical separation steps, commonly used before the measure and very restrictive on radioactive samples, can be avoided by this way. The understanding of the chemistry of "ions-molecules" interactions in the gas phase is however fundamental to optimize the efficiency of such devices. Thus, an accurate knowledge of experimental conditions in the reaction zone appears crucial in order to interpret observed reactivities.

Two ICP-MS with different design, the X7 Quadrupole ICP-MS (*Thermo-Fisher Scientific*) and the Isoprobe Multi-Collection ICP-MS (*VG Instruments*), have been used in this work. The experimental conditions in the collision-reaction cell of each instrument are determined according to instrumental parameters. This preliminary study is then used for the resolution of two nuclear field characteristic interferences. A theoretical approach by using quantum chemistry calculations enables to interpret the formation of zirconium oxides, responsible for the removal of $^{90}\text{Zr}^+$ interferent ion, when O_2 is used in the cell to measure the ^{90}Sr radionuclide. The reactivity of five lanthanide cations (Nd, Sm, Eu, Gd and Dy) with several gases (O_2 , N_2O , CO_2 , NH_3) is also experimentally studied. The effectiveness of ammonia for solving Eu/Gd isobaric interferences is underlined. A periodicity in reactivity above the lanthanides series, due to the electronic configuration of Ln^+ cations ground state, is proposed to explain the observed differences of behaviour.

Première partie

Contexte

Dans le cadre général de la **chimie analytique**, la complexité de certaines matrices rencontrées en milieu environnemental ou industriel nécessite le développement de techniques de plus en plus performantes, du point de vue notamment de la sensibilité, de la sélectivité et de la reproductibilité, et la mise en œuvre de protocoles analytiques adaptés et validés. Pour ce qui est de l'**analyse inorganique**, la quantification d'un élément ou d'un isotope donné (**analyse élémentaire**) peut être le but recherché par la mesure, au même titre que la détermination de la composition isotopique d'un élément particulier (**analyse isotopique**). Le cas de la filière nucléaire, avec des échantillons radioactifs, comme ceux traités au **Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Élémentaires (LANIE)**, ajoutent des contraintes supplémentaires dans le choix des techniques analytiques à utiliser. En effet, afin de diminuer les débits de dose, les mesures se font la plupart du temps sur des solutions diluées et par conséquent sur des **traces** (ppb), voire des **ultra-traces** (ppt), de radio-éléments.

Ces différentes conditions font de la **spectrométrie de masse** une technique privilégiée pour de telles mesures. Ce terme englobe cependant des conceptions instrumentales assez larges. La Figure 1 reprend le schéma de principe général d'un spectromètre de masse et permet de se rendre compte que chacun des trois blocs génériques (la source d'ions, l'analyseur en masse et le détecteur) va pouvoir se décliner sous différentes formes et permettre ainsi diverses applications. En fonction de la combinaison choisie, les performances analytiques et le coût seront différents.

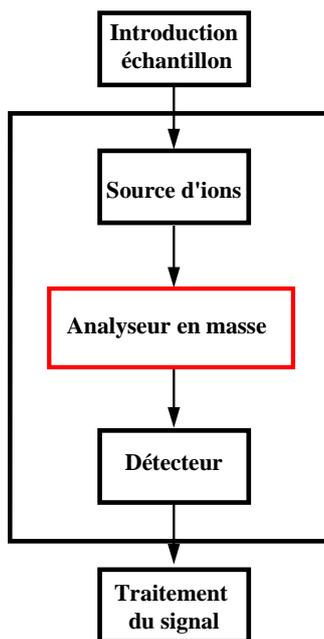


FIG. 1 – Schéma de principe d'un spectromètre de masse avec la disposition des éléments constitutifs.

Le choix de la source d'ionisation, qui permet l'obtention des ions à partir de l'échantillon, est déterminant dans les possibilités analytiques offertes par la technique, mais son association avec un analyseur en masse adéquat sera cruciale pour les performances de l'instrument.

Les sources d'ionisation peuvent être classées en deux grandes catégories : celles utilisées en analyse inorganique, dont le but est de fournir le maximum d'ions, à partir d'un élément présent dans un échantillon liquide ou solide, et les sources destinées à l'analyse organique. La différence principale entre

ces sources d'ions va résider dans le principe physique utilisé et par conséquent dans l'énergie apportée à l'échantillon. Les techniques les plus "douces", comme par exemple l'électrospray (ESI), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) sont ainsi destinées à l'analyse moléculaire, alors que les plus énergétiques, comme la thermo-ionisation ou les sources à plasma notamment, sont utilisées pour l'analyse élémentaire et isotopique.

Parmi les différents procédés utilisés pour générer un plasma (source continu, micro-onde et radio-fréquence), la source plasma à couplage inductif (ICP) est celle qui offre par ailleurs les meilleures performances à partir d'un échantillon liquide. Il s'agit en effet du procédé le plus énergétique, qui conduit à la formation d'ions atomiques. Son efficacité d'ionisation est excellente pour la plupart des éléments et les ions formés sont très majoritairement monochargés, deux aspects très intéressants dans le cadre de l'analyse inorganique. Cette source n'est cependant pas sélective et génère, à la différence de l'ionisation de surface ou de l'ionisation par décharges luminescentes, des ions ayant une grande dispersion énergétique (≈ 20 eV).

Dans le cadre du contexte nucléaire, la source plasma apparaît comme le meilleur choix pour le développement de méthodes d'analyse inorganique, puisqu'elle permet de réaliser des mesures élémentaires ou isotopiques sur des temps courts pour la plupart des éléments de la classification périodique et de faibles niveaux de concentration.

Deux grandes familles d'analyseurs sont identifiées. Malgré des principes de fonctionnement totalement différents, leur objectif reste le même : trier les ions en fonction de leur rapport masse sur charge.

- Cas des analyseurs statiques : les ions de même rapport m/z parcourent des trajectoires identiques pour atteindre le détecteur. L'analyseur à temps de vol (TOF) est conceptuellement le plus simple et présente de nombreux avantages : sensibilité, vitesse de balayage et résolution ($m/\Delta m = 10\ 000$). Il est cependant préférable de l'utiliser avec des sources qui permettent de produire des ions sous forme impulsionnelle et avec un collecteur à résolution temporelle élevée. Le secteur magnétique, dont les principaux avantages sont son pouvoir de résolution élevé ($m/\Delta m = 20\ 000$), sa stabilité et sa sensibilité, est plus répandu. Sa complexité, son coût et sa faible vitesse de balayage peuvent néanmoins représenter parfois un inconvénient.
- Cas des analyseurs dynamiques : La séparation des ions se fait sur la base d'une différence de stabilité de leur trajectoire. La trappe ionique fonctionne sur ce principe et permet de confiner les ions dans les trois dimensions pour les éjecter ensuite sélectivement en fonction de leur masse. Son pouvoir de résolution peut atteindre des valeurs élevées ($m/\Delta m = 5\ 000$). Le pouvoir de résolution de l'analyseur à résonance cyclotronique d'ion (ICR) est significativement meilleur ($m/\Delta m > 200\ 000$), mais la complexité de ce type d'instrument et sa gamme dynamique (2-3 décades) limitent encore son utilisation. Le quadripôle radiofréquence, de par sa simplicité de mise en oeuvre, sa vitesse de balayage et son coût réduit s'impose comme un très bon compromis pour l'analyse inorganique élémentaire, malgré une résolution limitée de l'ordre de 1 u.

Le choix du type de détecteur dépend de l'intensité du faisceau d'ions et du type d'analyseur utilisé. Les détecteurs les plus couramment utilisés sont le multiplicateur d'électrons secondaires (SEM) et la cage de Faraday, même si cette dernière n'est pas aussi sensible. L'association de plusieurs de ces détecteurs, sur les instruments multi-collection, permet par ailleurs le suivi simultané de plusieurs isotopes, afin de réaliser des mesures d'isotopie de grande "précision".

De par ses activités, le LANIE est équipé d'un spectromètre de masse à source plasma, muni d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur SEM (ICP-MS Q), utilisé pour les applications d'analyse élémentaire, et d'un spectromètre de masse multicollection à source plasma et à secteur magnétique (ICP-MS MC) pour la détermination de rapports isotopiques.

L'utilisation de ce type d'instrument est malgré tout sujette à une limitation caractéristique de la technique : à savoir la présence, lors de la mesure, d'éventuelles **interférences en masse**. La quantification de l'isotope interféré est alors impossible à réaliser de façon directe, comme par exemple dans le cas de la mesure du radioisotope ^{90}Sr , qui est interférée par la présence dans les échantillons analysés de l'isotope ^{90}Zr du zirconium. Diverses possibilités, présentées par la suite dans ce manuscrit, peuvent être envisagées pour s'affranchir de ce problème. Seuls les **dispositifs de collision-réaction**, qui équipent les ICP-MS depuis une dizaine d'années, ont le potentiel pour permettre sa résolution in situ pendant l'analyse, sans diminuer l'efficacité d'ionisation de la technique. Cela revêt un avantage non négligeable lors d'analyses sur des échantillons radioactifs, en terme de gain de temps, de radioprotection et de volume de déchets généré. Les deux ICP-MS, cités précédemment, sont chacun muni d'une cellule de collision-réaction.

De façon générale, le principe de fonctionnement de ces cellules de collision-réaction est basé sur les différences de réactivité des ions interférents pour un gaz donné. Le choix de ce gaz et des conditions instrumentales utilisées constituent donc une problématique importante de développement analytique. L'étude de la **réactivité « ions-molécules » en phase gazeuse**, sur laquelle repose l'efficacité de tels dispositifs, est donc cruciale, car elle permet d'une part de mieux comprendre leur fonctionnement et d'autre part de prévoir le résultat de l'ajout d'un gaz sur la résolution d'une interférence donnée.

Des techniques instrumentales, dédiées à l'étude de ces réactions « ions-molécules » en phase gazeuse, ont été développées en parallèle des spectromètres de masse commerciaux, destinés à l'analyse de routine, et ont permis d'explorer les différents types de mécanismes réactionnels rencontrés. Ces études ne sont par ailleurs pas forcément réalisées dans une finalité analytique. Ces techniques s'attachent par ailleurs tout particulièrement à maîtriser les paramètres influant sur la réactivité des ions, à savoir leur énergie (cinétique et interne) et la densité moléculaire du gaz réactant. La connaissance des conditions expérimentales existant dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS standard et la compréhension du fonctionnement de ces instruments sont ainsi une étape cruciale, qui constitue un préalable nécessaire à l'étude de la réactivité « ions-molécules ».

L'objectif de ce travail de thèse a consisté à étudier, à l'aide des ICP-MS commerciaux du LANIE, le potentiel des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse pour résoudre directement des interférences spectroscopiques, au moyen d'une cellule de collision-réaction. Nous nous sommes pour cela intéressés dans un premier temps à réaliser l'étude préliminaire des paramètres pouvant influencer et induire une

réactivité spécifique des ions, que nous avons ensuite mis à profit dans le cadre de l'étude de la résolution d'interférences, caractéristiques au secteur du nucléaire, selon des approches théorique et expérimentale. Ce travail doit permettre à terme une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu, afin de pouvoir prédire, selon l'interférence à résoudre, le gaz et les paramètres instrumentaux à utiliser.

Ce manuscrit s'articule en trois parties. Dans la première sont rappelés les éléments de la chimie des interactions « ions-molécules » en phase gazeuse utilisés au cours de ce travail de ce thèse. Les caractéristiques des principales techniques instrumentales, dédiées à l'étude de ces interactions, sont également présentées et les conditions expérimentales, associées à chacune d'elles, sont soulignées. Les principes généraux des calculs de chimie quantique, utilisés dans ce travail pour modéliser les réactions conduisant à la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ seront rapportés.

Les ICP-MS, sur lesquels se base cette étude, sont présentés dans une seconde partie. Le problème des interférences en spectrométrie de masse y est abordé, ainsi que les différentes solutions qui peuvent être proposées pour s'en affranchir lors des mesures. Les caractéristiques des cellules de collision-réaction, qui équipent les ICP-MS du LANIE, seront abordés à ce moment-là.

Les résultats de cette étude sont abordés dans la dernière partie. Les conditions expérimentales, existant dans la cellule de collision-réaction des deux ICP-MS utilisés, sont présentées dans un premier temps. L'accent est mis sur la détermination de l'énergie des ions à l'entrée de la cellule et de la pression du gaz dans la zone de réaction en fonction des paramètres instrumentaux choisis. Ces informations sont appliqués par la suite à l'étude de la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par l'oxygène, ainsi qu'à l'examen, sur les deux instruments, de la réactivité de plusieurs ions lanthanides avec plusieurs gaz (O_2 , CO_2 , NH_3). Une approche théorique, menée au moyen de calculs de chimie quantique, est par ailleurs utilisée en complément des expériences réalisées.

Deuxième partie

Les interactions ions-molécules en phase gazeuse

L'étude des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse contribue à une meilleure compréhension des processus chimiques élémentaires mis en jeu. Cette thématique de recherche trouve néanmoins des applications dans de nombreux domaines, comme le développement de nouveaux processus catalytiques [1–8], la chimie interstellaire [7–11] et bien sûr pour ce qui nous concerne directement ici, avec la mise au point de nouvelles méthodes analytiques par spectrométrie de masse. Le développement des dispositifs de collision-réaction sur les ICP-MS dans le but de supprimer des interférences entre éléments isobares correspond à ce dernier volet [12–17].

Au cours des trente dernières années, l'émergence de nouvelles techniques instrumentales adaptées à l'étude de la réactivité « ions-molécules » en phase gazeuse (GIB-MS, ICP/SIFT-MS, ...) a rendu possible des avancées notables dans ces différents domaines [18–20]. Des informations concernant les énergies mises en jeu au cours de ces réactions, la cinétique des différents processus observés et les structures des espèces impliquées ont pu être obtenues [21]. Par ailleurs l'amélioration en parallèle des capacités de calcul a permis une utilisation plus aisée de la modélisation quantique qui a contribué à interpréter ces résultats expérimentaux.

Les différentes techniques expérimentales rencontrées dans ces études s'attachent toutes à contrôler avec précision l'énergie des ions et la densité du gaz dans la zone de réaction. L'obtention d'un régime monocollisionnel et la maîtrise de la vitesse des ions lors de leur interaction avec les molécules de gaz sont en effet deux conditions cruciales pour accéder à des informations réellement pertinentes, comme par exemple des efficacités cinétiques de réaction ou des énergies de liaison [15, 22–24].

Chaque collision entre un ion et une molécule de gaz est le siège d'un transfert d'énergie [13], qui provoque une modification de leurs vitesses respectives. Dans le cas de collisions multiples, la vitesse de l'ion diminue progressivement et la durée de son passage au voisinage de la molécule de gaz en est à chaque fois légèrement augmentée. De ce fait, leur interaction évolue à chaque collision, et ce d'autant plus que le gaz est très polarisable ou qu'il possède un moment dipolaire permanent [25–28]. La connaissance de la vitesse relative de l'ion, *i.e.* son énergie cinétique, et l'instauration d'une pression de gaz conduisant à une collision unique sont ainsi nécessaires pour obtenir des données absolues [13].

Les différents modèles utilisés pour évaluer les constantes cinétiques de collision et caractériser les constantes cinétiques de réaction expérimentales sont présentés dans ce qui suit. L'apport à cette problématique des deux principales techniques de spectrométrie de masse dédiées à l'exploration des interactions « ions-molécules » en phase gazeuse (la Spectrométrie de Masse à Guide d'Ions, GIB-MS, et l'ICP/SIFT-MS, Selected Ions Flow Tube) et le potentiel de la modélisation quantique pour interpréter les résultats expérimentaux seront également abordés dans cette partie.



Chapitre 1

Approche théorique

1.1 La théorie des collisions

Toute réaction, qu'elle passe par un intermédiaire réactionnel ou qu'elle soit directe, résulte de la collision de deux espèces. Certaines de ces collisions sont réactives et conduisent à la formation d'un produit, mais la majorité d'entre elles sont seulement le siège d'un transfert d'énergie entre partenaires de collision, sans qu'aucune liaison ne soit créée entre eux. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire cette première étape et caractériser l'interaction d'un ion avec les molécules d'un gaz donné. Les constantes de collisions ainsi déduites constituent une limite supérieure théorique aux constantes cinétiques expérimentales de réaction.

Le modèle le plus simple est celui des sphères dures. Les effets de polarisation, qui apparaissent lors du rapprochement de deux entités, et les moments dipolaires des molécules de gaz modifient cependant nettement ses prévisions. Afin de prendre en compte l'influence de ces paramètres, des modèles plus réalistes ont alors été développés, avec par ordre chronologique les contributions de Langevin [25], Giomousis et Stevenson (modèle LGS [26]), et celles de Su *et al.* (modèle ADO, Average Dipole Orientation [27], méthode de la trajectoire paramétrée [28]).

1.1.1 Modèle des sphères dures

Dans le cas de l'interaction de deux molécules A et B en phase gazeuse, ces dernières peuvent être modélisées par des sphères dures, de rayons respectifs r_A et r_B (Figure 1.1).

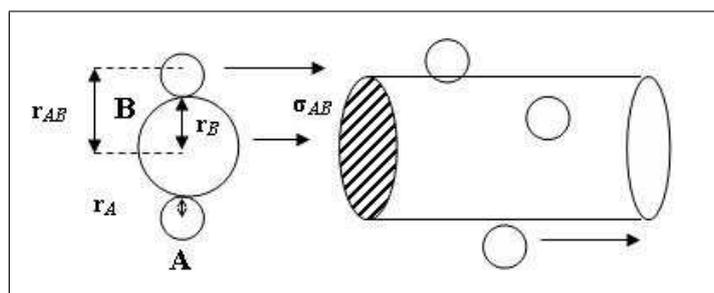


FIG. 1.1 – Modèle des sphères dures. La surface hachurée correspond à la section efficace de collision $\sigma_{AB} = \pi r_{AB}^2$.

Le système de coordonnées est choisi de façon à ce que la molécule B soit immobile. La molécule A possède ainsi par rapport à B une vitesse relative, v_r , et se déplace dans un volume collisionnel de section $\sigma_{AB} = \pi r_{AB}^2$, dite section efficace de collision, où $r_{AB} = r_A + r_B$ est le rayon de collision. Si le centre de la molécule A se rapproche à la distance r_{AB} de celui de la molécule B, les deux molécules entrent en collision.

Pour bien décrire cette interaction, il faut prendre en compte une distribution des vitesses relatives. Cela conduit à exprimer la section efficace de collision sous la forme $\sigma_{AB}(v)$. En première approximation cependant, la section efficace de collision peut être considérée comme constante.

Le modèle des sphères dures assimile les espèces à des boules de "billard" et ne prend jamais en compte l'influence des propriétés physiques des molécules, telles que leur polarisabilité, α , ou leur éventuel moment dipolaire, μ_D . Il correspond évidemment à une approche très simplifiée de l'interaction entre un ion et une molécule, mais permet d'attribuer une première valeur à σ_{AB} .

1.1.2 Modèle de Langevin

Langevin a développé en 1905 un modèle pour les molécules apolaires [25], qui fut généralisé plus tard (1958) par Giomousis et Stevenson [26]. Ce modèle tient principalement compte de la polarisabilité α du gaz. Un champ électrique étant associé à un ion, deux cas typiques sont à envisager, selon que la molécule partenaire de la réaction est apolaire ou polaire.

1.1.2.1 Cas d'une molécule apolaire : Constante de Langevin

Lorsqu'un ion passe au voisinage d'une molécule apolaire son champ électrique perturbe le champ moléculaire : il y induit un dipôle non-permanent, qui a tendance à s'orienter dans le sens du champ développé par l'ion. La force attractive qui apparaît entre l'ion et le moment dipolaire induit de la molécule a pour conséquence de déformer le nuage électronique de la molécule et d'augmenter ainsi la section efficace de collision, qui s'exprime traditionnellement, dans le système d'unités *cgs*, où les unités de base sont le centimètre, le gramme et la seconde, selon la formule 1.1 ci-dessous [25] :

$$\sigma_L = \pi e \left(\frac{2\alpha_{cgs}}{E_{CM}} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

où e est la charge électrique élémentaire, α_{cgs} la polarisabilité du gaz et E_{CM} l'énergie cinétique du système « ion-gaz » dans le référentiel du Centre de Masse (CM), exprimées respectivement dans le système d'unité *cgs* en statcoulomb ($1 \text{ statC} = 3,34 \times 10^{-10} \text{ C}$), en cm^3 et en erg ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$). Ce modèle de Langevin n'est réellement applicable que pour des valeurs de E_{CM} inférieures à 1 eV, puisque la déformation du nuage électronique de la molécule ne peut pas avoir lieu lorsque l'ion passe trop rapidement à son voisinage.

Par ailleurs l'énergie dans le référentiel CM est déduite de l'énergie cinétique relative prise dans le référentiel du laboratoire, E_{Lab} , selon :

$$E_{CM} = \frac{M_{gaz}}{M_{gaz} + M_{ion}} E_{Lab} \quad (1.2)$$

M_{gaz} et M_{ion} étant respectivement les masses moléculaires du gaz et de l'ion. Comme cela sera présenté ultérieurement, le fait d'exprimer l'énergie cinétique des ions dans le référentiel CM est crucial pour mettre en évidence la réelle influence de l'énergie cinétique des ions sur l'interaction.

La constante cinétique de collision associée, k_L , correspondant à une énergie E_{CM} donnée et exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, se déduit simplement de σ_L selon :

$$k_L(E_{CM}) = \sigma_L \times v_r \quad (1.3)$$

où v_r est donnée par la relation $E_{CM} = 1/2\mu v_r^2$, avec $\mu = \frac{M_{gaz} \times M_{ion}}{M_{gaz} + M_{ion}}$ la masse réduite du système.

La constante de Langevin, k_L , s'exprime finalement selon l'Equation 1.4, sous une forme qui met en évidence son indépendance avec l'énergie des partenaires de collision.

$$k_L = 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha_{cgs}}{\mu}} \quad (1.4)$$

1.1.2.2 Cas d'une molécule polaire : Constante de Langevin, Giomousis et Stevenson

Lorsque la molécule présente un moment dipolaire, μ_D , la formule de Langevin doit être corrigée puisque, en plus de la polarisabilité, le moment dipolaire permanent va interférer avec le champ électrique de l'ion et augmenter la section efficace de collision. L'Equation 1.5 donne la formule LGS correspondante [26] :

$$k_{LGS} = \frac{2\pi e}{\mu^{1/2}} \left[\alpha_{cgs}^{1/2} + \mu_D \left(\frac{2}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \right] \quad (1.5)$$

Dans cette équation, μ_D est exprimé en statC.cm (= 10^{-18} D), T représente la température absolue en K et k_B la constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-16}$ erg.K $^{-1}$ dans le système *cgs*).

La constante de Langevin, k_L , qui prenait jusqu'alors des valeurs comprises entre 1×10^{-10} et 1×10^{-9} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est ainsi sensiblement augmentée par la prise en compte d'un moment dipolaire permanent. La constante LGS est donnée dans la littérature comme étant une limite théorique supérieure aux constantes cinétiques de réaction k_r .

Ce modèle doit cependant être modifié dans le cas de potentiels fortement anisotropes, révélateurs de la présence de moments dipolaires ou quadripolaires par exemple [22]. Des théories prenant en compte l'orientation du moment dipolaire ont été développées en ce sens, comme par exemple la théorie ADO (Average Dipole Orientation) qui corrige la relation 1.5 en introduisant un paramètre C , caractéristique des partenaires de collision, devant le terme lié au moment dipolaire [27].

1.1.3 Méthode de la trajectoire paramétrée

Su et Chesnavich ont proposé en 1982 un nouveau modèle afin de prendre en compte la présence d'un éventuel moment dipolaire permanent sur la molécule et son possible caractère anisotrope [28]. Leur approche représente de façon plus juste les effets de μ_D sur la probabilité de collision et repose sur une hypothèse d'ions thermalisés, *i.e.* des valeurs E_{CM} très faibles (< 0,1 eV). Les efficacités cinétiques des

réactions « ions-molécules » déterminées par ICP/SIFT-MS sont d'ailleurs définies d'après cette théorie [18, 29].

Ce modèle se base sur le calcul des trajectoires d'un ion, évoluant dans le champ d'une molécule de polarisabilité α et de moment dipolaire μ_D , soumis au potentiel d'interaction $V(r, \theta) = -\frac{\alpha q^2}{2r^4} - \frac{q\mu_D}{r^2} \cos \theta$ [28]. Dans cette expression, l'ion est considéré comme une charge ponctuelle q de coordonnées r et θ par rapport à la molécule. La présence d'un moment dipolaire permanent sur la molécule conduit à une constante de collision k_{cap} , dont le rapport avec la constante de Langevin k_L dépend uniquement des paramètres réduits T_R et I^* à travers le coefficient de correction C_{cap} selon :

$$k_{cap}(T) = k_L(T)C_{cap}(T_R, I^*) \quad (1.6)$$

où $T_R = 2\alpha k_B T / \mu_D^2$ et $I^* = \mu_D I / \alpha q \mu$, avec I le moment d'inertie de la molécule. La plupart des systèmes physiques réalistes correspondent cependant au cas où le coefficient C_{cap} est indépendant du paramètre I^* [28].

Le coefficient de correction C_{cap} , appliqué à k_L pour prendre en compte les interactions avec le dipôle, s'exprime donc seulement en fonction de T_R , la température réduite du système, au moyen d'une équation paramétrée [30] :

$$\begin{aligned} C_{cap}(T_R) &= 0,4767x + 0,6200 && \text{si } x \geq 2 \\ &= \frac{(x + 0,5090)^2}{10,526} + 0,9754 && \text{si } x \leq 2 \end{aligned} \quad (1.7)$$

avec $x = \frac{1}{\sqrt{T_R}} = \frac{2,35865 \times 10^{-27} \mu_D}{\sqrt{\alpha k_B 4\pi \epsilon_0 T}}$, μ_D en D, α en cm^3 , k_B en J.K^{-1} , la température T en K et la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

C_{cap} ne peut évidemment prendre que des valeurs supérieures à 1, puisque la présence d'un moment dipolaire sur la molécule conduit à une augmentation de k_L . Pour les molécules sans moment dipolaire, $C_{cap} = 1$; la constante de Langevin est donc applicable.

1.2 Efficacité d'une réaction

Lors de l'interaction entre un ion et une molécule neutre, seule une fraction des collisions conduit à la formation d'un produit. Une vitesse relative trop faible, un mauvais angle d'impact, une éventuelle barrière d'activation sont autant de facteurs qui peuvent conduire à des collisions non réactives. La notion d'efficacité cinétique de réaction rend compte de cet aspect et constituera, comme cela sera abordé ultérieurement, une information précieuse lors du choix d'un gaz pour la résolution d'une interférence donnée.

L'efficacité d'une réaction peut être définie comme la probabilité que la réaction ait lieu lors de chaque interaction des réactifs, *i.e.* comme le rapport de la section efficace de réaction à la section efficace de collision, σ_r / σ_c . Comme mentionné précédemment (*c.f.* Paragraphe 1.1.3), la section efficace de collision est contrôlée par le potentiel d'interaction à longue distance $V(r, \theta)$, alors que la section de réaction dépend de la surface d'énergie potentielle des réactifs, une fois qu'ils sont suffisamment proches l'un de l'autre pour interagir [22].

D'après la relation 1.3, cela revient à comparer la constante cinétique de réaction expérimentale, k_r , à la constante cinétique de collision théorique, k_c , calculée la plupart du temps d'après le modèle LGS ou la méthode des trajectoires paramétrées.

$$Efficacité = \frac{k_r}{k_c} \quad (1.8)$$

D. K. Bohme et ses collaborateurs ont participé activement, grâce à leur ICP/SIFT-MS, à déterminer les efficacités cinétiques de réaction d'un grand nombre d'éléments de la classification périodique pour un large panel de gaz (O_2 [29, 31], NO [32, 33], N_2O [31], CO_2 [34, 35], NH_3 [36], CH_3F [37, 38], ...). Le site internet de ce dernier regroupe d'ailleurs l'intégralité de ces données et même certaines encore non publiées [39].

Les valeurs mesurées vont de 10^{-5} jusqu'à 1 et permettent, dans le cadre de la résolution d'une interférence, de comparer très simplement, en fonction du seul critère cinétique, la réactivité de deux ions isobares vis-à-vis d'un gaz donné. L'étalement des valeurs sur cinq ordre de grandeur vient du fait que tous les types de réactions sont pris en compte. Les processus endothermiques, interdits par les règles de la thermodynamique et donc a fortiori avec des constantes cinétiques très faibles, sont considérés, au même titre que les réactions exothermiques, favorisées du point de vue énergétique. Il est admis qu'une différence de deux ordres de grandeur entre les efficacités cinétiques de deux ions isobares vis-à-vis d'un gaz donné est suffisante pour que l'interférence soit supprimée par ce gaz [13].

1.3 Libre parcours moyen

Dans la théorie cinétique des gaz, il est classique d'associer à la notion de section efficace de collision σ , celle du libre parcours moyen, λ . Cette quantité traduit la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz entre deux collisions et dépend de la densité moléculaire du gaz, N_v .

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma N_v} \quad (1.9)$$

En explicitant la section efficace σ en fonction du diamètre de collision d (égal au rayon moléculaire r_{AB} dans le modèle des sphères dures) et en utilisant la loi des gaz parfaits, l'Equation 1.9 devient :

$$\lambda(P_{cell}, d) = \frac{k_B T_{cell}}{\sqrt{2}\pi d^2 P_{cell}} \quad (1.10)$$

où P_{cell} et T_{cell} sont respectivement la pression et la température dans la cellule.

L'évaluation du libre parcours moyen d'un ion selon cette approche simplifiée et sa comparaison avec la longueur l de la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS pourra donner des indications sur le type de régime collisionnel associé à une pression de gaz donnée.

Chapitre 2

Techniques instrumentales dédiées

De par de leur implication dans des domaines aussi variés que la chimie de l'atmosphère, la cosmochimie, la chimie des catalyseurs ou encore le fonctionnement de systèmes biologiques particuliers, de nombreux travaux se sont intéressés aux interactions « ions-molécules » en phase gazeuse. Les développements instrumentaux ont suivi cet essor et différentes techniques dédiées à cette thématique ont alors émergé [16, 21].

La spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) et la spectrométrie de masse par Résonance Cyclotronique Ionique à Transformée de Fourier (FT-ICR-MS) permettent ainsi la détermination de constantes cinétiques de réaction [16, 23], alors que la spectrométrie de masse de Dissociation Induite par Collisions (CID-MS) est utilisée dans le cadre d'études de la structure de molécules, en chimie organique, comme en chimie inorganique [16].

Nous aborderons ici plus particulièrement les techniques dont le principe de fonctionnement se rapproche de celui des spectromètres de masse ICP-MS, équipés d'une cellule de collision-réaction. La Spectrométrie de Masse à Guide d'Ions (GIB-MS) permet ainsi de s'intéresser à la thermodynamique des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse, alors que la technique "Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry" (SIFT-MS) prend en compte la cinétique de ces interactions pour des conditions thermalisées.

2.1 GIB-MS

Cette méthode, apparue au début des années 80 [40], a permis l'étude des propriétés thermodynamiques des interactions métal/ligands $M^+ - L$ pour un large panel de complexants, tels que H [40–42], H_2O [43–45], CO [46], CH_3 [47–49], NH_3 [45], C_6H_6 [45], C_3H_6O [50], ...

La gamme d'énergie accessible sur les spectromètres de masse à guide de faisceau d'ions est un atout de cette technique, puisque les énergies très faibles, correspondant à des conditions thermalisées ($3k_B T/2$ (300 K) \approx 0,04 eV) sont accessibles, au même titre que des valeurs d'énergie s'élevant à une centaine d'eV. L'étude des réactions endothermiques à des énergies hyperthermales est de fait possible.

2.1.1 Principe

La description de l'instrument est présentée sur la Figure 2.1. Les ions sont extraits de la source d'ionisation, accélérés, focalisés (FS1) et triés par un analyseur à secteur magnétique, afin de sélectionner les ions de rapport masse sur charge m/z d'intérêt. Différentes sources peuvent être couplées à l'instrument, à condition d'avoir un excellent contrôle de l'énergie interne des ions (sources plasma à décharge continue, vaporisation laser, utilisation de fours pour des échantillons solides) [40].

Les ions sont ensuite ralentis (FS2), amenés à l'énergie cinétique désirée pour l'étude et focalisés (FS3) vers un guide d'ions octopolaire, dans lequel le gaz réactant est introduit à une pression suffisamment basse pour que les produits de la réaction résultent de collisions uniques. Des gammes de pression comprises entre 0,03 et 1,0 mTorr¹ sont utilisées pour les mesures de sections efficaces.

La très bonne résolution en énergie des ions sélectionnés ($\approx 0,2$ eV à mi-hauteur de la distribution), ainsi que la possibilité d'opérer à de très faibles énergies constituent deux des avantages principaux de la technique [20, 40]. L'énergie des ions peut être modifiée simplement en changeant la différence de potentiel entre la région où ils sont formés et celle où ils réagissent.

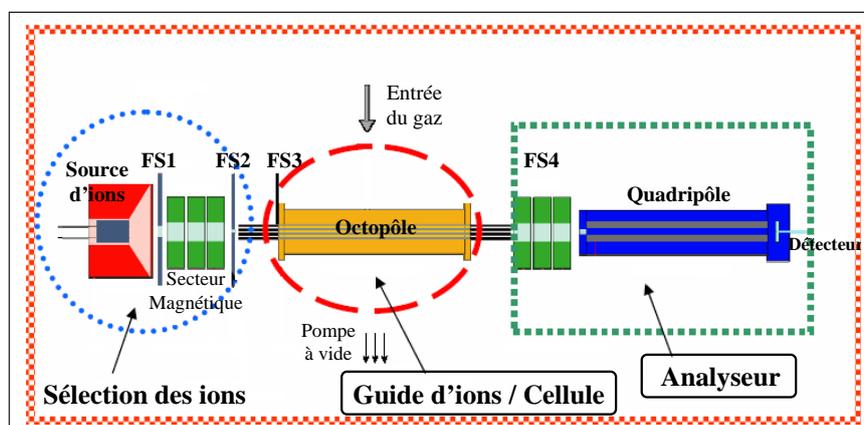


FIG. 2.1 – Vue schématique d'ensemble d'un GIB-MS (Guided-Ion-Beam Tandem Mass Spectrometer).

La température dans la zone de réaction, mesurée au moyen d'un thermocouple, est voisine de 305 K, *i.e.* légèrement plus élevée que la température de l'air ambiant à cause des dissipations de puissance de l'octopôle [40].

Les huit barreaux de l'octopôle encadrent symétriquement le trajet du faisceau d'ions et créent un potentiel qui est à l'origine du confinement des ions produits et des ions non réactifs jusqu'à leur sortie du multipôle. Le choix d'un champ octopolaire est préféré dans de telles études car il perturbe moins la distribution d'énergie cinétique des ions qu'un champ quadripolaire classique et permet surtout un confinement optimal des ions [20, 40].

Le fait que la cellule de réaction soit plus petite que l'octopôle assure que les collisions entre les ions et les molécules de gaz ont lieu uniquement dans le champ Radio-Fréquence, où l'énergie des ions est uniforme et bien contrôlée.

A la sortie du guide, les ions sont accélérés, focalisés (FS4) vers un quadripôle, où ils sont analysés en fonction de leur rapport m/z et ensuite détectés. Les intensités des ions sont converties en sections efficaces de réaction absolues, dont l'analyse de la dépendance avec l'énergie cinétique rend possible l'étude de l'activation de liaisons [22, 40].

¹ 1 mTorr = 0,13328 Pa

2.1.2 Détermination des sections efficaces de réaction

Le faisceau d'ions incident, d'intensité I_R , est atténué en sortie de la cellule, suite aux collisions subies. Les ions, qui ne rencontrent aucune molécule de gaz lors de leur traversée de la cellule, ont une intensité donnée par [22] :

$$I_0 = I_R \exp(-N_v V) \quad (2.1)$$

où N_v (cm^{-3}) représente la densité moléculaire du gaz réactant dans la cellule et V (cm^3) le volume de collision. Dans des conditions de collision unique, obtenues pour la gamme de pression utilisée, ce dernier peut être défini comme le produit $\sigma_c \times l$, avec σ_c (cm^2) la section efficace de collision d'un ion et d'une molécule de gaz et l (cm) la longueur de la cellule. La relation précédente s'écrit, en utilisant la loi des gaz parfaits pour N_v , P étant la pression partielle du gaz et T la température dans la zone de réaction :

$$I_0 = I_R \exp(-P\sigma_c l/k_B T) \quad (2.2)$$

L'intensité des ions qui subissent au moins une collision est alors donnée par l'Equation 2.3 :

$$I_1 = I_R [1 - \exp(-P\sigma_c l/k_B T)] \quad (2.3)$$

puisque $I_R = I_0 + I_1$. Cette dernière équation suppose que la somme des intensités des ions formés et des ions réactants transmis est égale à l'intensité des ions incidents. Cette égalité est applicable du fait des caractéristiques de l'octopôle qui permet, à la différence d'un quadripôle, une collecte maximale des ions (proche de 100 % d'efficacité), indépendamment de leur angle de dispersion [16, 40].

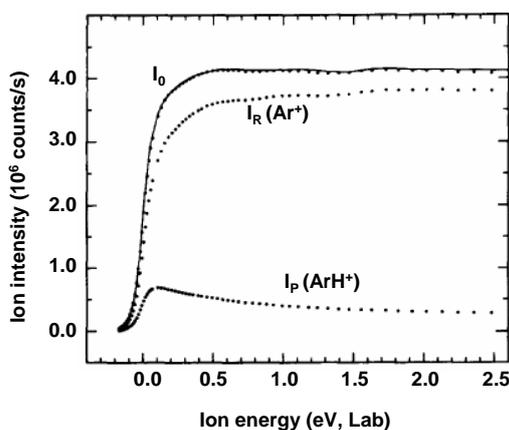


FIG. 2.2 – Intensités des ions en fonction de l'énergie des ions réactants dans le référentiel du laboratoire pour la réaction $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$. I_P est l'intensité des ions ArH^+ formés et I_R celle des ions Ar^+ transmis. La courbe du haut représente l'intensité I_0 du faisceau d'ions incidents Ar^+ sans gaz dans la cellule, pour comparaison avec la somme de I_R et I_P (points). La pression de H_2 est de 0,082 mTorr. Figure tirée de la Référence [40].

La Figure 2.2, tirée des travaux de K.M. Ervin [40], illustre bien cet aspect crucial de la technique GIB-MS. Le tracé des intensités des ions réactants (Ar^+) et formés (ArH^+) lors de la réaction avec H_2 à une pression de 0,082 mTorr permet de comparer leur somme à l'intensité de transmission, I_0 , des ions Ar^+ en l'absence de gaz dans la cellule. L'accord entre l'intensité incidente et la somme des intensités transmises est excellent, validant ainsi l'hypothèse faite sur l'efficacité de collection des ions.

L'expression de I_1 de l'Equation 2.3 se simplifie dans le cas où la probabilité de collision est faible, c'est-à-dire pour de faibles pressions, des petites sections efficaces ou pour une région d'interaction de faible longueur, *i.e.* $P_B\sigma_c l/k_B T \ll 1$:

$$I_1 = I_R \times (P\sigma_c l/k_B T) \quad (2.4)$$

Si ces collisions mènent à un produit, l'intensité I_P attendue pour l'ion formé à partir d'une collision unique s'exprime selon :

$$I_P = I_R \times (P\sigma_r l/k_B T) \quad (2.5)$$

où la section efficace de collision σ_c a été remplacée par la section efficace de réaction σ_r , qui est généralement plus petite, puisque toutes les collisions ne sont pas réactives. Il apparaît ainsi que l'intensité d'un ion formé dans la cellule augmente linéairement avec P aux faibles pressions. Le tracé du rapport I_P/I_R en fonction de la pression P du gaz permet ainsi d'accéder à la pente $\sigma_r l/k_B T$ et donc à la section efficace de réaction, σ_r .

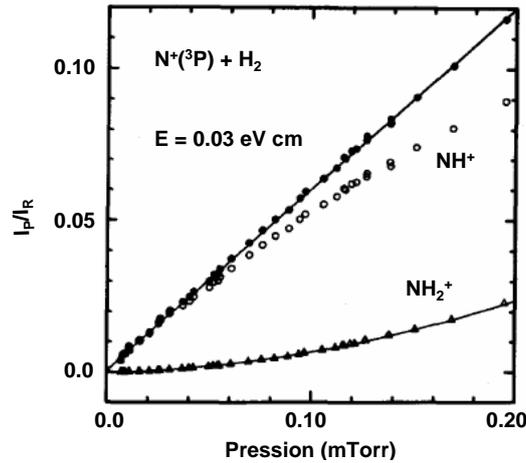


FIG. 2.3 – Intensités I_P de NH^+ , NH_2^+ et leur somme, ramenées à l'intensité I_R de l'ion réactif en fonction de la pression du gaz réactant H_2 (mTorr) pour la réaction $\text{N}^+ + \text{H}_2$ à 0,04 eV dans le référentiel du Centre de Masse. Figure tirée de la Référence [41].

La Figure 2.3 illustre la détermination d'une section efficace pour la réaction $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$ et des conditions thermalisées, *i.e.* à une énergie relative de 0,04 eV dans le référentiel du Centre de Masse [41].

Aux faibles pressions, l'intensité de l'ion NH^+ croît linéairement avec la pression de H_2 et la section efficace de réaction peut ainsi être évaluée. Aux pressions élevées, l'intensité du signal de l'ion NH^+ dévie de la linéarité à cause de l'atténuation excessive du faisceau d'ions et des collisions entre NH^+ et H_2 , à l'origine de la formation du produit NH_2^+ . La somme des intensités de ces deux produits suit d'ailleurs une dépendance linéaire avec la pression de H_2 sur une gamme plus large de pression.

2.1.3 Énergie dans le référentiel du centre de masse

L'analyse des variations de la section efficace avec l'énergie cinétique relative des ions peut permettre de déterminer l'énergie d'activation d'un processus endothermique, comme cela apparaît sur la Figure 2.4 ci-dessous, tirée d'une étude de P.B. Armentrout [22].

L'énergie cinétique de l'ion réactif est mesurée dans le référentiel du laboratoire, E_{Lab} . Une fraction constante de cette énergie est liée au déplacement dans ce référentiel du centre de masse du système réactant et ne participe pas à la réaction [22]. L'énergie réellement disponible est celle exprimée dans le référentiel du Centre de Masse, E_{CM} (c.f. Equation 1.2).

L'importance de se situer dans ce référentiel du Centre de Masse est mise en évidence sur la Figure 2.4. Les sections efficaces pour la réaction de C^+ avec H_2 et D_2 sont représentées en fonction de l'énergie, exprimée dans le référentiel du laboratoire sur le graphe de gauche. Il apparaît que les deux courbes sont similaires, mais décalées l'une par rapport à l'autre, de telle façon que la réaction avec D_2 commence et finit plus tôt. Suite à la substitution isotopique de H_2 par D_2 , la réactivité de C^+ ne peut cependant pas être modifiée au-delà de l'écart existant entre les énergies des états fondamentaux des deux gaz : la réaction avec D_2 est ainsi légèrement plus endothermique (de 0,03 eV) que celle avec H_2 .

Le tracé des sections efficaces de réaction en fonction de l'énergie cinétique de l'ion C^+ , exprimée cette fois dans le référentiel CM (Figure 2.4, Graphe de droite), conduit à un alignement des courbes, où le décalage au démarrage de la réaction correspond bien à la différence d'endothermicité attendue. La nette diminution de la section efficace, observée par la suite dans les deux cas, a lieu pour une énergie cinétique E_{CM} voisine de 4,5 eV. Cette valeur caractéristique de l'énergie correspond ici à l'énergie de dissociation de H_2 (D_2) et indique le début de la formation de $C^+ + 2H$ (D), alors que sur le graphe de gauche aucune information pertinente ne pouvait être tirée de l'évolution de la section efficace de réaction.

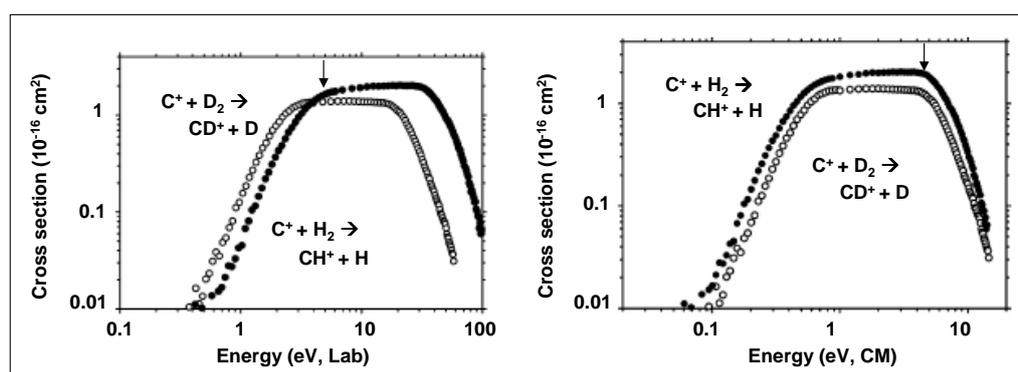


FIG. 2.4 – Sections efficaces mesurées pour la réaction de C^+ avec H_2 (marques pleines) et D_2 (marques vides) en fonction de l'énergie cinétique de l'ion réactant C^+ , exprimée dans le référentiel du laboratoire (Graphe de gauche) et dans le référentiel du Centre de Masse (Graphe de droite). Les flèches indiquent à environ 4,5 eV l'énergie de liaison des réactifs H_2 et D_2 . Figure tirée de la Référence [22].

Cet exemple illustre l'importance de considérer la thermochimie des réactions d'intérêt, en utilisant les énergies exprimées dans le référentiel du Centre de Masse du système.

2.2 ICP/SIFT-MS

Au début des années 1980, un nouveau type de spectrométrie de masse, la SIFT-MS, a vu le jour pour l'étude des aspects fondamentaux de la réactivité d'ions à température ambiante [18, 51, 52]. Des modes d'ionisation aussi variés que des sources plasma à décharge continue, des sources à impact électronique basse et haute pression ou la vaporisation laser ont été notamment utilisés dans un premier temps [53]. La génération d'ions métalliques par plasma à couplage inductif (ICP) s'est imposée par la suite du fait de ses nombreux avantages : mise en œuvre facile à pression atmosphérique, fonctionnement en continu et bonne efficacité d'ionisation pour la plupart des éléments.

L'étude des cinétiques de réaction et des distributions de produits associées a été réalisée pour un grand nombre d'ions atomiques et un large panel de molécules neutres selon un protocole expérimental éprouvé [54–56].

2.2.1 Principe

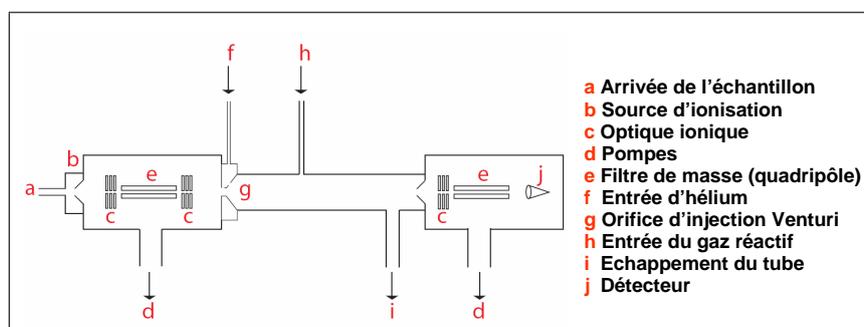


FIG. 2.5 – Diagramme schématique de l'ICP/SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube).

Le principe de l'ICP/SIFT-MS est représenté sur la Figure 2.5. Les ions d'intérêt sont focalisés et sélectionnés au niveau d'un premier quadripôle (e) parmi les ions générés dans la source ICP (b). Ils sont ensuite injectés au travers d'une interface Venturi (g) dans un tube à une température de $(296 \pm 2 \text{ K})$, où règne une atmosphère d'hélium à une pression de 0,35 Torr. La présence de ce gaz tampon permet aux ions de subir environ 10^5 collisions entre l'interface Venturi et la zone d'injection du gaz réactif (h), située au milieu du tube, leur permettant ainsi d'être ramenés à leur état fondamental et à une énergie cinétique translationnelle quasi nulle ($3k_B T/2 \approx 0,04 \text{ eV}$), avant d'entrer dans la zone de réaction. Lors de leur rencontre avec le gaz réactif en aval du tube, les ions sont donc thermalisés. Un second quadripôle (e), associé à un détecteur à multiplicateur d'électrons (j), permet ensuite de suivre les intensités des ions réactifs et des ions produits en fonction du débit de gaz réactant. Les profils de réaction ainsi obtenus permettent de déduire les constantes cinétiques de la réaction.

2.2.2 Détermination des constantes cinétiques pour des réactions successives

D'après la théorie cinétique classique, les constantes cinétiques k_i associées à la première réaction bimoléculaire « ions-molécules » (Equation 2.6) et à celles d'ordre supérieur (Equation 2.7) :





sont décrites par les équations différentielles 2.8 et 2.9 ci-dessous. Une cinétique du premier ordre peut être envisagée, la concentration du réactif neutre $[R]$ étant toujours largement supérieure à celle de l'ion $[A^+]$ et des ions produits $[B^+]$, $[C^+]$,... [15] :

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k_1[A^+][R] \quad (2.8)$$

$$\frac{d[B^+]}{dt} = k_1[A^+][R] - k_2[B^+][R] \quad (2.9)$$

Dans ces équations, la concentration du réactif neutre $[R]$ peut être déterminée pour chaque couple de concentrations de l'ion réactif $[A^+]$ et de l'ion produit $[B^+]$, $[C^+]$,... en utilisant le débit moléculaire, F , du réactif R à travers l'orifice d'injection dans le tube [15, 57] :

$$[R] = \frac{F}{\pi r^2 \bar{v}_g} \quad (2.10)$$

où r correspond au rayon interne du tube et \bar{v}_g à la vitesse axiale moyenne du gaz vecteur (l'hélium dans ce cas précis), dont l'expression est donnée par la relation 2.11 ci-dessous [58].

$$\bar{v}_g = \frac{\Phi_g}{P_g} \frac{4}{\pi D_i^2} \frac{T_g}{T_{ref}} \quad (2.11)$$

où Φ_g correspond au débit du gaz vecteur exprimé en Torr.m³.s⁻¹, D_i au diamètre interne du tube exprimé en m, P_g et T_g à la pression et à la température dans le tube, exprimées respectivement en Torr et en K. $T_{ref} = 273$ K est la température de référence.

La vitesse \bar{v}_g du gaz vecteur est constante, puisque le débit d'hélium est fixé une fois pour toute au début de l'étude. Une vitesse globale \bar{v}_i , très proche de \bar{v}_g , est ainsi imprimée à l'ensemble des ions. L'approximation $\bar{v}_i \approx \bar{v}_g$ peut être faite, afin de pouvoir résoudre les équations différentielles du système [30, 58].

Les intensités des signaux des ions sont suivies en fonction du débit de gaz réactant injecté, plutôt qu'en fonction du temps. Il est donc intéressant de transformer les Equations 2.8 et 2.9 en remarquant que le temps de réaction t est une fonction de \bar{v}_i , vitesse moyenne des ions dans le tube, et de la longueur z de la zone de réaction :

$$t = \frac{z}{\bar{v}_i} \quad (2.12)$$

Les équations différentielles du départ deviennent donc :

$$\frac{d[A^+]}{dz} = -\frac{k_1 F}{\pi r^2 \bar{v}_g^2} [A^+] \quad (2.13)$$

$$\frac{d[B^+]}{dz} = \frac{F}{\pi r^2 v_g^2} (k_1[A^+] - k_2[B^+]) \quad (2.14)$$

Les expressions 2.10 et 2.12 ne tiennent cependant pas compte de l'inhomogénéité de $[R]$ dans la zone de réaction due à l'accélération et à la diffusion du réactif [58].

La résolution de l'équation différentielle 2.13, correspondant à la première réaction bimoléculaire « ions-molécules », est classique. Elle conduit à l'expression suivante pour la concentration de l'ion réactif $[A^+]$ ayant parcouru une distance z dans la zone de réaction [15] :

$$[A^+]_z = [A^+]_{z=0} \exp\left(-\frac{k_1 F}{\pi r^2 v_g^2} z\right) \quad (2.15)$$

L'expression définitive de $[A^+]$ en fonction du débit moléculaire F du gaz (Equation 2.16) est ainsi obtenue à la sortie de la zone de réaction de longueur l . C'est cette concentration de A^+ qui est enregistrée et reportée sur les profils de réaction avec les intensités correspondantes des produits $[B^+]$, $[C^+]$...

$$[A^+] = [A^+]_{z=0} \exp\left(-\frac{k_1 l}{\pi r^2 v_g^2} F\right) \quad (2.16)$$

L'intérêt d'exprimer la concentration de l'ion réactionnel $[A^+]$ en fonction du débit moléculaire F du gaz est mis en évidence à travers l'exemple de la réaction de V^+ avec O_2 donné ci-dessous (Figure 2.6) [29]. En échelle semi-logarithmique, la décroissance de l'ion réactif A^+ est représentée par une droite, dont la pente est proportionnelle à la constante cinétique k_1 . D'après l'Equation 2.16 le coefficient de proportionnalité fait intervenir le rapport $(l/\pi r^2 v_g^2)$.

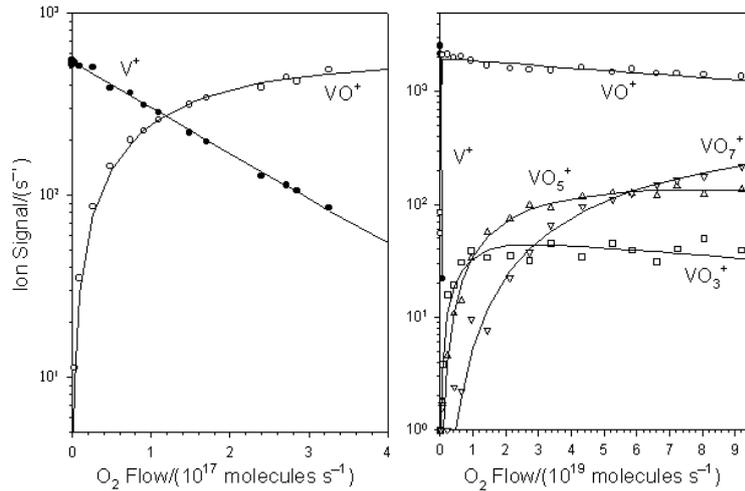


FIG. 2.6 – Profil cinétique de réaction des espèces formées lors de l'interaction entre V^+ et O_2 . Graphe de gauche : pour des débits faibles d' O_2 . Graphe de droite : pour des débits élevés d' O_2 . Figure tirée de la Référence [29].

La décroissance initiale de la concentration de l'ion réactif montre à chaque fois une bonne linéarité sur plus d'un ordre de grandeur, caractéristique d'ions entrant dans la zone de réaction avec une énergie interne bien définie. Les ions sont dans un état électronique unique : leur état fondamental. Un mélange de différents états conduirait à une décroissance incurvée dans l'hypothèse d'une réactivité caractéristique de

chaque état électronique [15, 59].

Les constantes cinétiques k_2, k_3, \dots des réactions successives sont alors déterminées à partir d'un ajustement des points expérimentaux par les solutions des équations différentielles associées. L'incertitude totale sur les constantes expérimentales absolues obtenues par cette méthode est estimée à $\pm 30\%$. Les erreurs principales viennent de l'incertitude sur le débit du gaz réactant ($< \pm 10\%$), la vitesse moyenne imprimée à l'ensemble des ions par le gaz vecteur ($\pm 5\%$), la longueur effective de la zone de réaction ($\pm 2\%$) et la pente de la décroissance semi-logarithmique de l'ion monoatomique ($< \pm 5\%$) [23].

La GIB-MS et l'ICP/SIFT-MS sont les deux principales techniques, dont le principe de fonctionnement est similaire à celui d'un ICP-MS équipé d'une cellule de collision-réaction et qui permettent d'étudier expérimentalement les réactions « ions-molécules » en phase gazeuse. Elles constituent deux solutions complémentaires à cette problématique en donnant chacune accès à des informations caractéristiques de la réactivité.

L'atout principal de la spectrométrie de masse à guide d'ions (GIB-MS) est de pouvoir communiquer aux ions des énergies hyperthermales très bien résolues dans le but d'étudier l'influence de l'énergie cinétique des ions sur leur réactivité. Le suivi de l'évolution des sections efficaces de réaction donne des informations sur l'activation des processus réactionnels engagés. L'étude des réactions endothermiques devient même possible puisque l'énergie appliquée aux ions peut permettre le franchissement des barrières thermodynamiques.

La technique ICP/SIFT-MS permet plus spécialement l'examen de la cinétique des réactions « ions-molécules » dans des conditions thermalisées. Ces conditions sont obtenues par l'insertion d'un tube pressurisé par de l'hélium entre la source ICP et la zone de réaction, afin de soumettre les ions à un grand nombre de collisions dans le but de les désexciter et de les amener à de très faibles valeurs d'énergie cinétique ($3k_B T/2$ (298K) $\approx 0,04$ eV). Les constantes cinétiques déterminées correspondent ainsi à la réactivité de l'état fondamental des ions.

Ces deux techniques ont en commun de pouvoir utiliser le gaz réactif dans une gamme de pression très faible, i.e. de l'ordre du mTorr, afin de se placer dans un régime monocollisionnel et connaître ainsi précisément l'énergie des ions lors de leur interaction avec les molécules de gaz.

Dans la cellule d'un ICP-MS classique, les conditions rencontrées ne sont pas les mêmes. La pression du gaz réactant est plus élevée, afin d'accroître l'efficacité du dispositif pour la suppression des interférences. Les ions extraits du plasma arrivent par ailleurs dans la zone de réaction avec une énergie cinétique de l'ordre de quelques eV et avec une distribution d'états électroniques. Cette déviation des conditions thermalisées dans la cellule d'un ICP-MS peut conduire à des réactivités différentes des prévisions thermodynamiques et cinétiques. Le principal effet est cependant une accentuation de la réactivité des processus dont la cinétique est lente, conduisant ainsi à une réduction de l'écart entre les efficacités des réactions rapides et celles des réactions "non autorisées" [60].

Les caractéristiques des ICP-MS utilisés lors de cette étude et leurs conséquences sur les données déduites seront exposées précisément par la suite.

Chapitre 3

Calculs de chimie quantique

Des calculs de chimie quantique peuvent aider à l'interprétation de résultats expérimentaux sur les interactions « ions-molécules » en phase gazeuse [36, 59, 61, 62]. Cette approche consiste à calculer numériquement l'énergie d'une espèce chimique, à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Dans cette relation, \mathbf{H} représente l'Hamiltonien non relativiste du système et incorpore l'énergie apportée par les électrons et celle des noyaux immobiles (approximation de Born-Oppenheimer). Ψ est la fonction d'onde, qui décrit le système, dont l'énergie totale est E . Cette approche quantique de la chimie permet par ailleurs de déterminer les structures des espèces considérées et de prendre ensuite en compte l'influence de la température (approximation harmonique) pour calculer les grandeurs thermodynamiques H et G , nécessaires à la prévision de leur réactivité.

Notre intention n'est pas ici de présenter les concepts de la chimie quantique de manière exhaustive, puisque de nombreuses références sont disponibles dans la littérature pour cela. Seuls quelques points, empruntés à l'ouvrage de Jean-Louis Rivail [63], sont rapportés dans ce chapitre pour rappeler brièvement les grands principes sur lesquels reposent ces calculs de chimie quantique et les habituelles approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

3.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

Une résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes mono-électroniques. Pour tous les autres cas, *i.e.* la majorité des espèces, l'existence de l'interaction coulombienne rend considérablement plus difficile sa résolution. Différentes approximations ont dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 20, afin de pouvoir résoudre numériquement l'Equation 3.1 et en donner une solution approchée [64, 65].

3.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Une des difficultés de la résolution exacte de l'équation de Schrödinger vient de la nécessité de traiter simultanément le mouvement des noyaux et celui des électrons dans l'Hamiltonien \mathbf{H} . L'approxima-

tion de Born-Oppenheimer, classique en chimie quantique, est fondée sur le fait que la masse des noyaux peut être considérée comme infinie devant celle des électrons. A basse température, leur énergie cinétique est donc nulle et le comportement des électrons dans une molécule peut alors s'étudier en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace. Le mouvement des électrons peut ainsi être découplé de celui des noyaux.

L'équation de Schrödinger à n électrons et à N noyaux (Relation 3.1) peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique (Equation 3.2), dont la résolution sera facilitée.

$$\mathbf{H}_{el}\Psi_{el}(r; R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(r; R) \quad (3.2)$$

où \mathbf{H}_{el} est l'Hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(r; R)$ la fonction d'onde électronique, qui dépend des coordonnées des électrons r et des noyaux R , et E_{el} l'énergie totale des électrons, qui dépend des coordonnées des noyaux R .

L'Hamiltonien électronique fait intervenir trois termes : l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ des noyaux et la répulsion électrostatique entre électrons. Ce dernier terme empêche la séparation de l'équation à n électrons en n équations mono-électroniques. Des approximations supplémentaires doivent ainsi être appliquées à la fonction d'onde électronique Ψ_{el} , afin que le problème analytique puisse être résolu et l'énergie E_{el} déterminée.

La fonction d'onde Ψ_{el} s'exprime ensuite sur une base d'orbitales moléculaires ψ_{μ} , dites Orbitales Moléculaires canoniques. Dans cette relation, le coefficient c_{μ} donne le poids de ψ_{μ} dans la fonction d'onde Ψ_{el} .

$$\Psi_{el} = \sum_{\mu} c_{\mu}\psi_{\mu} \quad (3.3)$$

3.1.2 Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

Dans le but de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger, une hypothèse supplémentaire est utilisée pour exprimer l'orbitale moléculaire ψ_{μ} . L'approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) consiste à développer ψ_{μ} sur une base de k orbitales atomiques, φ_j , selon la relation :

$$\psi_{\mu} = \sum_j^k c_{j\mu}\varphi_j \quad (3.4)$$

où $c_{j\mu}$ est le coefficient de l'orbitale atomique (OA) j dans l'OM μ . La valeur de ce coefficient détermine le poids de l'OA φ_j dans l'OM ψ_{μ} et permet de normer ψ_{μ} à l'unité.

3.1.3 Approximation orbitale

L'approximation orbitale, introduite en 1928 [64], consiste à développer la fonction d'onde d'un système à n électrons en un produit de n fonctions mono-électroniques, ϕ_i , correspondant aux orbitales

atomiques classiques s, p, d, \dots des atomes hydrogénoïdes :

$$\varphi_j(1, 2, \dots, n) = \prod_i^n \phi_i \quad (3.5)$$

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes, où chaque électron se déplace dans un champ moyen, créé par les noyaux et les autres électrons. Le terme de répulsion électron-électron est ainsi remplacé par un potentiel moyen, vu par chaque électron. Le problème poly-électronique sans solution se transforme alors en une somme de problèmes mono-électroniques qu'il est possible de résoudre. L'énergie d'un tel système est égale à la somme des énergies de chaque électron.

3.1.4 Fonctions de Slater et gaussiennes

Le remplacement des fonctions hydrogénoïdes ϕ_i par des fonctions plus simples, les orbitales de Slater ϕ_{nlm} , permet de simplifier les calculs. Ces orbitales représentent correctement le comportement de l'électron dans les régions les plus touchées par la liaison chimique et ne diffèrent des fonctions hydrogénoïdes que par leur fonction radiale, qui ne dépend plus du nombre quantique azimutal l :

$$R_n(r) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.6)$$

Dans cette relation, n représente le nombre quantique principal, N un facteur de normalisation, r la coordonnée radiale de l'électron et ζ une constante déterminant la taille de l'orbitale et liée à la charge effective. En introduisant les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \chi)$ des solutions de l'équation de Schrödinger, où m est le nombre quantique magnétique, les orbitales de Slater s'écrivent finalement :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \chi) = R_n(r) Y_{l,m}(\theta, \chi) \quad (3.7)$$

Le calcul des intégrales multicentriques est néanmoins particulièrement compliqué avec une base de ce type. Pour contourner cette difficulté, les exponentielles $e^{-\zeta r}$ sont développées sur une base de fonctions gaussiennes de la forme $e^{-\alpha r^2}$, qui présentent une propriété avantageuse : le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est équivalent à une gaussienne unique. Les intégrales de répulsion électronique se ramènent alors à une somme d'intégrales monocentriques, aisément calculables.

Les bases de fonctions gaussiennes présentent néanmoins l'inconvénient de ne pas décrire de façon très satisfaisante les orbitales atomiques s, p, d, f, \dots , car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (la dérivée n'est pas nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser cette représentation incomplète, des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes sont utilisées (Equation 3.8) ; il faut souvent au moins trois fonctions gaussiennes pour représenter de façon satisfaisante une OA, connue alors comme une fonction "contractée". Le coefficient d_i devant chaque gaussienne est appelé coefficient de contraction de l'orbitale et α_i le coefficient exponentiel.

$$\phi_{nlm} = \sum_i d_i e^{\alpha_i r^2} \quad (3.8)$$

La précision du résultat dépend du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque or-

bitale et du caractère de flexibilité de la base, *i.e.* du degré de liberté de la fonction d'onde sur la base de gaussiennes considérée. La taille de la base influence par ailleurs le temps nécessaire aux calculs ; des problèmes de convergence sont ainsi parfois observés avec une base trop étendue.

3.1.5 Base minimale, fonction de polarisation, fonction diffuse

Les plus petites bases utilisées sont appelées bases minimales, et sont typiquement constituées du nombre minimum d'orbitales atomiques requis pour représenter tous les électrons de chaque atome. Les résultats obtenus avec une telle base peuvent cependant parfois mal simuler les données expérimentales.

L'ajout d'orbitales supplémentaires permet souvent d'améliorer la précision des calculs. Des orbitales de polarisation, situées au-delà de la couche de valence des différents atomes et notées par une astérisque *, donnent à la base une plus grande flexibilité angulaire au voisinage de chaque atome et permet de tenir compte des effets de polarisation qui apparaissent lors du rapprochement de deux atomes. Un autre ajout commun aux bases est celui de fonctions diffuses, indiqué par un signe +. Ce sont des fonctions de base gaussiennes très douces, qui représentent plus précisément les "queues" des orbitales atomiques, distantes du noyau atomique. Ces fonctions de base supplémentaires peuvent être importantes lorsque l'on considère des anions ou d'autres systèmes moléculaires importants et "diffus".

3.1.6 Les pseudo-potentiels de cœur

Par ailleurs, tous les électrons d'un système ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes, les électrons de cœur, ne participent pas directement à la formation de liaisons chimiques. La réactivité chimique d'un atome dépend en effet principalement de ses électrons de valence.

Pour faciliter les calculs, il est ainsi parfois plus commode de remplacer les électrons de cœur par un pseudo-potentiel. La dimension de la base est par conséquent réduite, puisque seuls les électrons de valence sont traités explicitement, et les temps de calcul diminués, tout en ne perdant quasiment pas d'information sur les propriétés physico-chimiques du système. Ceci est particulièrement utile lorsque le système étudié contient des atomes lourds. La base Lanl2DZ, utilisée dans ce travail, est de ce type.

3.2 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité, DFT

Différentes méthodes de calcul ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger. La méthode de Hartree-Fock (HF) a été l'une des premières et fonctionne selon un principe itératif pour la recherche de la fonction d'onde minimisant l'énergie du système. Le calcul est arrêté lorsqu'un critère de convergence sur l'énergie est atteint.

La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) a cependant acquis une popularité grandissante au cours des dernières années. Elle constitue aujourd'hui une alternative de choix aux méthodes *ab initio* en proposant une approche différente pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est en effet de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, en tant que variable pour les calculs. Ce

changement dans le traitement de l'équation de Schrödinger se base sur le postulat, énoncé par Thomas et Fermi [66, 67], puis démontré par Hohenberg [68], que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes de toutes ses propriétés, et notamment son énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter.

$$\rho(r) = \int |\Psi(r)|^2 dr \quad (3.9)$$

L'énergie du système est donc exprimée comme une fonctionnelle, *i.e.* une fonction de fonction, de la densité électronique et s'écrit $E_0[\rho]$.

Les résultats des méthodes de chimie quantique dépendent finalement du choix réalisé pour deux éléments clefs : l'Hamiltonien \mathbf{H} d'une part et la fonction d'onde Ψ d'autre part. L'Hamiltonien est défini par le choix d'une méthode de calcul, directement liée aux approximations effectuées pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, alors que la fonction d'onde Ψ dépend de la base d'orbitales utilisée. La précision des résultats est liée à la taille de la base, mais la durée de la résolution numérique augmente évidemment en conséquence. La méthode DFT B3LYP [69] a été utilisée dans ce travail de thèse avec la base Lanl2DZ et son pseudo-potentiel associé [70].

3.3 Contamination de spin

Pour les calculs sur des systèmes à couche ouverte, comme cela a été le cas dans ce travail avec les cations rencontrés en spectrométrie de masse, la fonction d'onde obtenue n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin \mathbf{S}^2 . Elle n'est donc pas physiquement réaliste. On parle alors de contamination de spin pour estimer la différence entre la valeur obtenue et la valeur attendue du spin. L'importance de celle-ci peut être déterminée grâce au calcul de la valeur moyenne de \mathbf{S}^2 . La contamination de spin, définie par la quantité $[(S^2/s(s+1)) - 1]$, où S est la valeur de la multiplicité de spin obtenue par le calcul et s la valeur théorique attendue, permet ainsi de juger de la justesse du calcul. Un résultat sera d'autant moins fiable que la contamination de spin est élevée. Une contamination spin supérieure à 10 % conduit généralement à écarter un résultat.

3.4 Analyse de la population électronique, NPA

Afin d'accéder à une description de la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis, la répartition des électrons sur ses différents atomes peut être déterminée à partir d'une analyse de la population électronique (NPA, **N**atural **P**opulation **A**nalysis) au moyen d'un calcul réalisé par le logiciel NBO (**N**atural **B**ond **O**rbital) [71].

Un changement de base judicieux permet en effet d'exprimer les résultats en fonction des orbitales atomiques naturelles (*i.e.* les orbitales classiques s, p, d, \dots) et non plus selon les fonctions de base, préférées dans le calcul de l'énergie pour une question de convergence numérique. Les coefficients qui y sont associés sont ainsi réellement significatifs de la population électronique de l'orbitale et les charges sur chaque atome

peuvent ainsi être connues.

Sur l'exemple de l'espèce AB, dont les orbitales atomiques relatives à A et B sont respectivement $\{\Theta_k^{(A)}\}$ et $\{\Theta_l^{(B)}\}$, des orbitales naturelles hybrides, h_i , centrées sur l'atome i peuvent être définies par une combinaison linéaire des $\{\Theta_k^{(i)}\}$. L'Equation 3.10 donne l'expression des orbitales hybrides, h_A , centrées sur l'atome A.

$$h_A = \sum_k a_k \Theta_k^{(A)} \quad (3.10)$$

Les différents types d'orbitales du modèle de Lewis s'expriment alors en fonction de ces orbitales h_A . Les orbitales de cœur de l'espèce AB ont typiquement un caractère purement atomique alors que les orbitales non-liantes n_A sont chacune composée d'une orbitale hybride normalisée h_A :

$$n_A = h_A \quad (3.11)$$

Les orbitales liantes Ω_{AB} sont une simple combinaison de deux orbitales hybrides h_A et h_B selon la formulation classique :

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (3.12)$$

où les coefficients a_A et a_B vérifient la relation $a_A^2 + a_B^2 = 1$. La connaissance de ces coefficients donne le type de la liaison : la liaison AB a ainsi un caractère covalent si $a_A = a_B$ ou ionique lorsque $a_A \gg a_B$. Aucune distinction nette n'est cependant faite lors du calcul NBO entre une orbitale très polarisée sur deux centres, Ω_{AB} ($a_A \gg a_B$), et une orbitale sur un centre, n_A ($a_A = 1$ et $a_B = 0$), puisque le programme NBO identifie une orbitale Ω_{AB} comme non-liante dès lors que plus de 95 % de la densité électronique se situe sur un seul centre ($a_A^2 > 0,95$). Dans le cas d'une liaison ionique non signalée par le calcul NBO, la connaissance des charges atomiques apporte néanmoins des informations complémentaires pour l'interprétation de la structure électronique de la molécule.

Les orbitales anti-liantes (Equation 3.13) complètent la base et contribuent aux échanges intramoléculaires de type donneur-accepteur, tels que la stabilisation par résonance, ou la formation de liaison hydrogène.

$$\Omega_{AB}^* = a_B h_A - a_A h_B \quad (3.13)$$

Cette approche par calculs quantiques a été appliquée par la suite à l'étude des réactions entre O_2 et les cations Zr^+ ou Sr^+ , utilisées dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS pour résoudre l'interférence isobarique $^{90}Sr/^{90}Zr$ lors de la mesure du ^{90}Sr . Différentes grandeurs thermodynamiques d'intérêt (enthalpie de réaction, énergie de liaison) ont ainsi pu être déterminées, afin d'interpréter les réactivités observées. L'examen des populations électroniques calculées et des éventuelles liaisons formées a par ailleurs permis d'expliquer la stabilité des différents oxydes observés.

Troisième partie

Instrumentation

Chapitre 4

Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif : ICP-MS

De par sa sensibilité, la Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) est largement répandue en analyse inorganique. L'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments, parfois difficilement ionisables au moyen d'autres techniques, est par ailleurs rendue possible avec des limites de détection de l'ordre de la ppt ($\equiv \text{ng.L}^{-1}$). L'ICP-MS est ainsi une des techniques privilégiées par le laboratoire pour l'analyse élémentaire et isotopique des radionucléides présents dans les solutions de combustible irradié.

Les deux ICP-MS utilisés dans ce travail de thèse sont chacun équipés d'une cellule de collision-réaction. Il s'agit de l'X7 de Thermo-Fisher Scientific, un ICP-MS Quadripolaire dédié à l'analyse élémentaire, et de l'Isoprobe-N (VG Instruments Ltd., Manchester, UK), un ICP-MS Multi-Collection utilisé pour les mesures de rapports isotopiques.

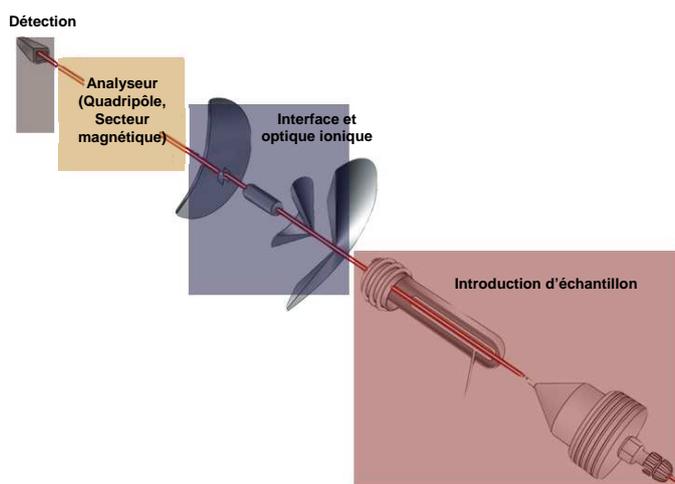


FIG. 4.1 – Schéma de principe d'un ICP-MS.

Les deux appareils sont constitués de trois parties essentielles : le système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur, chambre de nébulisation, torche à plasma), l'interface et l'optique ionique, et enfin l'analyseur et le détecteur (Figure 4.1).

Deux versions de l'ICP-MS X7 ont été utilisées, le Série I et le Série II. Ce dernier constitue une évolution de l'X7 Série I et quelques modifications, détaillées par la suite, y ont été apportées par le constructeur. L'X7 Série I et l'Isoprobe ont par ailleurs été nucléarisés afin de pouvoir travailler avec des échantillons hautement radioactifs : les systèmes d'introduction (pompe péristaltique, chambre de nébulisation et torche à plasma) de ces deux instruments sont ainsi placés dans une boîte à gant.

Les caractéristiques générales et les différences d'architecture entre ces systèmes seront présentées dans ce chapitre. Le problème des interférences, classique lors de mesures par ICP-MS, sera également abordé avec les diverses solutions qui peuvent y être apportées.

4.1 Principe

4.1.1 Système d'introduction de l'échantillon

4.1.1.1 Formation du plasma à couplage inductif (ICP)

Un plasma correspond à un état particulier de la matière : c'est un gaz partiellement ionisé et électriquement neutre du point de vue macroscopique (équilibre entre particules chargées et électrons libres). Il est formé à partir d'un flux d'argon, qui s'écoule par l'intermédiaire de trois tubes concentriques en quartz, un matériau isolant et réfractaire : la torche à plasma (Figure 4.2). L'argon est utilisé ici comme gaz plasmagène de par son potentiel d'ionisation élevé ($PI = 15,76 \text{ eV}$) ; tous les éléments possédant une énergie d'ionisation plus faible sont ainsi ionisés lors de leur passage dans ce plasma avec une efficacité supérieure à 90 %.

La torche à plasma est placée à l'intérieur d'une bobine d'induction, qui est connectée à un générateur Radio-Fréquence (27,12 MHz le plus souvent). Le courant RF alimentant la spire conduit à la génération d'un champ magnétique, qui induit à son tour un courant dans le flux d'argon. La création d'une décharge en sortie de la torche permet l'ionisation de l'argon et la transformation du milieu gazeux en plasma suite à un mécanisme de collisions en chaîne.

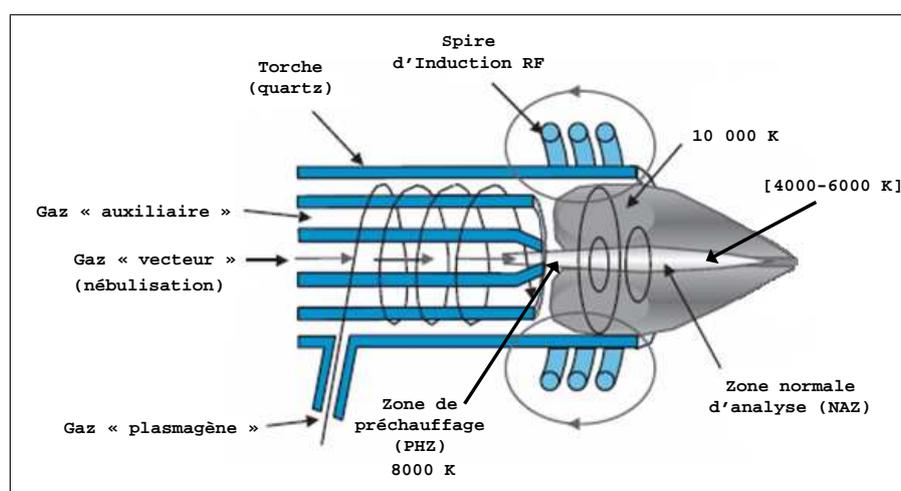


FIG. 4.2 – Schéma d'une torche à plasma. Les principales zones de température du plasma sont représentées.

Alors que le tube le plus extérieur permet de véhiculer, avec un débit proche de $14 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, l'argon plasmagène à l'origine de la création du plasma, un débit d'argon nettement plus faible, compris entre $0,7$ et $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, est utilisé dans le tube intermédiaire pour décoller le plasma de la torche et éviter sa détérioration. Le tube le plus interne, l'injecteur, permet d'amener, à un débit compris entre $0,6$ et $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, l'argon de nébulisation, qui joue à ce niveau-là le rôle de vecteur de l'échantillon.

Le plasma obtenu est très énergétique et permet la formation d'ions à partir d'un échantillon liquide. La notion d'équilibre thermodynamique local (ETL) est classiquement utilisée pour le caractériser au moyen de deux températures importantes, la température cinétique du gaz, T_0 , et la température électronique, T_e [72]. Le champ de températures est par ailleurs inhomogène et différentes régions sont observées (Figure 4.2). Les valeurs maximales de T_0 , voisines des $10\,000 \text{ K}$, sont obtenues en périphérie du plasma, où le courant est le plus important, alors que les températures cinétiques du gaz caractéristiques du canal central, où les ions sont prélevés pour l'analyse (Normal Analytical Zone, NAZ), sont comprises entre 4000 et 6000 K pour une puissance RF de l'ordre de 1400 W et un débit de nébulisation proche de $0,85 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ [73].

4.1.1.2 Génération des ions

L'échantillon liquide est amené, à l'aide d'une pompe péristaltique, jusqu'à un nébuliseur qui permet l'obtention d'un aérosol par l'arrivée très rapide du flux d'argon de nébulisation. L'aérosol formé passe dans la chambre de nébulisation, où seules les plus fines gouttelettes sont transmises vers la torche à plasma. Il s'agit d'une chambre de nébulisation à bille d'impact dans le cas de l'X7 de Thermo-Fisher Scientific (Figure 4.3) et d'une chambre cyclonique pour l'Isoprobe de VG Instruments. Au niveau de l'introduction dans le plasma, seulement 1 à 3 % de l'échantillon initial est ainsi transmis.

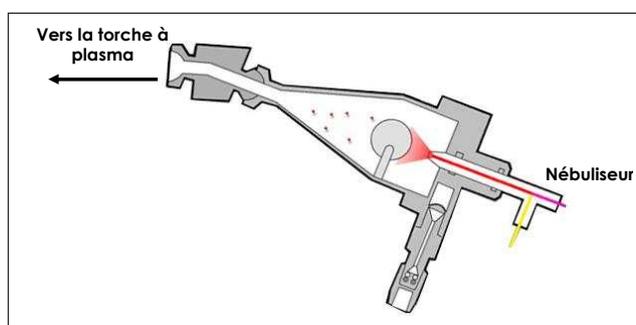


FIG. 4.3 – Chambre de nébulisation à bille d'impact.

Le plasma d'argon transmet de l'énergie à l'aérosol. Différentes étapes successives conduisent ainsi à l'obtention d'ions à partir d'éléments en solution (Figure 4.4) :

- Désolvatation : le plasma élimine le solvant, c'est-à-dire la plupart du temps l'eau à la surface de l'analyte ;
- Vaporisation : il s'agit de la décomposition des particules obtenues en un gaz de molécules individuelles ;
- Dissociation : les molécules ainsi formées sont dissociées en atomes ;
- Excitation et ionisation : ces deux étapes sont rendues possibles par la température du plasma et par les collisions entre les atomes, les ions et les électrons.

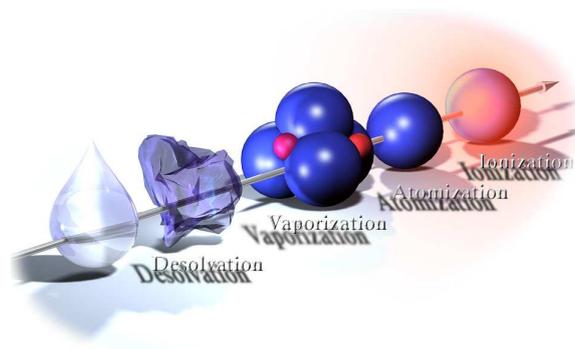


FIG. 4.4 – Les quatre étapes de transformation de l'échantillon dans le plasma.

4.1.1.3 Contre-électrode

Dans certains cas, une contre-électrode en platine ou nickel peut être insérée entre la torche à plasma et la spire RF, afin de mettre à la masse le système ICP lors de son fonctionnement. Le but recherché est de diminuer le potentiel électrique du plasma pour minimiser les décharges secondaires éventuelles et réduire la dispersion énergétique du faisceau d'ions [74, 75]. Ceci provoque une augmentation de la transmission des ions d'un facteur compris entre 3 et 20 et conduit à une amélioration significative des limites de détection de l'appareil [76]. Dans le cas de l'ICP-MS MC, ce dispositif, connu aussi sous le nom d'écran, est crucial puisque des ions faiblement dispersés en énergie sont nécessaires à son bon fonctionnement (*c.f.* Paragraphes 5.5).

Le plasma est cependant modifié par l'ajout de la contre-électrode sur la torche et une réoptimisation des différents paramètres de l'instrument est ainsi nécessaire pour retrouver une réponse optimale de l'ICP-MS.

4.1.2 Interface et optique ionique

L'interface (Figure 4.5) assure le passage de la pression atmosphérique caractéristique de la source ICP au vide compatible avec le spectromètre de masse. Elle est constituée de deux cônes successifs en nickel ou platine, résistants à la chaleur et chimiquement inertes.

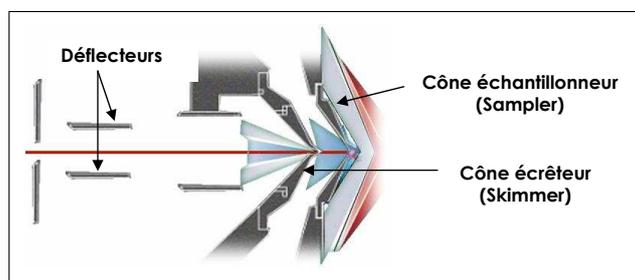


FIG. 4.5 – Interface et optique ionique.

Le premier cône, l'échantillonneur (ou sampler), permet d'extraire les ions du plasma. Derrière cette première ouverture, un vide de 10^2 mTorr est établi à l'aide d'une pompe primaire ; il se produit alors un jet supersonique en aval de cet orifice. Le deuxième cône, l'écreteur (ou skimmer), permet de prélever le centre de ce jet supersonique et assure le passage des ions vers une seconde chambre, où règne un vide plus poussé (10^{-1} mTorr).

A la sortie du second cône, les ions divergent : il faut donc les focaliser avant l'entrée dans le filtre de masse. C'est le rôle de l'optique ionique, constituée d'un ensemble de lentilles électrostatiques, portées à des potentiels négatifs. Les déflecteurs permettent de dévier le faisceau ionique de l'axe, afin d'éviter que les photons n'atteignent le détecteur et ne le détériore.

4.1.3 Filtre de masse et détection

Le filtre de masse fonctionne sous un vide extrêmement poussé (10^{-4} – 10^{-5} mTorr¹) et permet la séparation des ions selon leur rapport masse sur charge, m/z . Comme évoqué précédemment, le principe sur lequel est basée cette séparation est différent sur les deux instruments utilisés lors de cette étude. Dans le cas de l'ICP MS Q il s'agit d'un filtre quadripolaire, alors que sur l'ICP-MS MC la séparation des ions est réalisée au moyen d'un secteur magnétique.

4.1.3.1 ICP-MS Q : Le filtre quadripolaire

Le filtre quadripolaire (Figure 4.6) est composé de quatre barreaux cylindriques parallèles et diamétralement appariés, auxquels est appliquée la somme d'une tension continue DC et d'une tension alternative RF d'amplitudes respectives, U et V . Les barres opposées sont au même potentiel et les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude, mais de signe opposé (Figure 4.6).

Pour une fréquence ω donnée, le balayage de m/z se fait par variation des amplitudes U et V des potentiels $\Phi_0 = (U - V \cos \omega t)$ et $-\Phi_0 = -(U - V \cos \omega t)$, avec un rapport U/V constant et proportionnel à a/q , fonction de stabilité du quadripôle (a et q paramètres de Mathieu) [77]. Le quadripôle se comporte comme un filtre passe-bande autorisant la transmission vers le détecteur des seuls ions de rapport m/z désiré. Les ions sélectionnés sont alors focalisés sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes permettant soit le comptage d'impulsions, soit une mesure analogique pour les fortes intensités. Le signal enregistré est ensuite traité par un système informatique.

Un tel système de séparation des ions permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 1 u. Cela ne s'avère cependant pas suffisant pour résoudre la plupart des interférences.

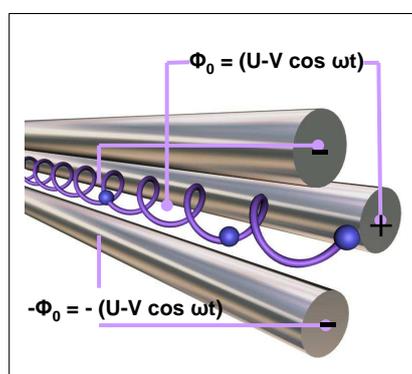


FIG. 4.6 – Le quadripôle représenté est l'élément essentiel du filtre de masse quadripolaire. Une trajectoire stable est représentée à l'intérieur du dispositif.

Une tension continue V_Q , comprise dans la gamme $[-10 ; +10 \text{ V}]$, est par ailleurs appliquée sur le

¹ 1 mTorr = $1,3328 \times 10^{-3}$ mbar

quadripôle de l'X7 Série I de Thermo-Fisher Scientific, alors que les potentiels accessibles sur l'X7 Série II sont compris entre -20 V et +12 V.

4.1.3.2 ICP-MS MC : Le secteur magnétique

Dans le cas de l'ICP-MS MC utilisé ici (Isoprobe VG Instruments, Figure 4.7), la séparation des ions est réalisée par un tout autre principe, puisque le filtre quadripolaire est remplacé par un secteur magnétique.

Un champ magnétique d'induction B est appliqué selon une direction perpendiculaire à la trajectoire des ions, afin de focaliser spatialement le faisceau. Les ions sont en effet soumis à la force de Lorentz, d'intensité $F_m = zvB$ constante, où z représente la charge de l'ion et v sa vitesse. Elle correspond à la force centripète d'un mouvement circulaire uniforme, égale à mv^2/R_B , avec R_B le rayon moyen de la trajectoire. Les ions décrivent ainsi des trajectoires circulaires, dont le rayon moyen R_B est défini par la relation ci-dessous :

$$R_B = \frac{mv}{zB} \quad (4.1)$$

Pour chaque valeur de B , les ions de même quantité de mouvement et de même charge décrivent une trajectoire identique, déterminée par la valeur de R_B . Ainsi à chaque valeur de B , seul le passage des ions de rapport m/z désiré est assuré selon la relation 4.1. La réduction de la dispersion énergétique du faisceau d'ions est réalisée sur l'Isoprobe au moyen d'une cellule de collision, comme cela sera détaillée par la suite (*c.f.* Chapitre 5). Une résolution maximale de 3000 peut ainsi être atteinte avec cet instrument.

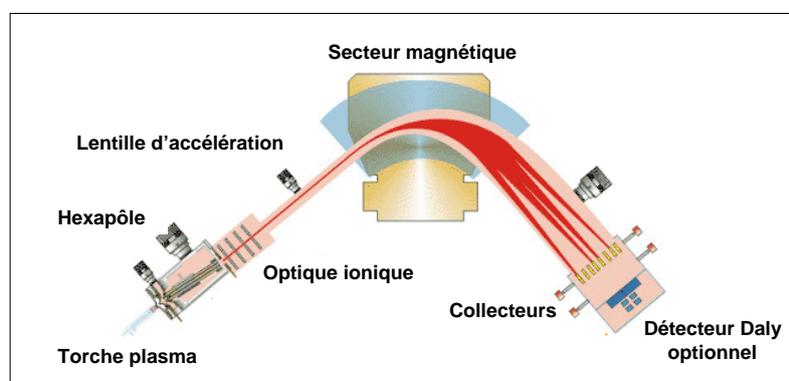


FIG. 4.7 – ICP-MS MC (Isoprobe-N, VG Instruments).

Les ions atteignent ensuite les collecteurs. Le système de détection est ici constitué de plusieurs cages de Faraday, ce qui présente un avantage considérable pour mesurer simultanément plusieurs isotopes.

4.1.4 Caractéristiques

Le Tableau 4.1 ci-après récapitule les caractéristiques des deux ICP-MS, ainsi que les valeurs des paramètres d'intérêt classiquement rencontrés. Il est à noter que les analyses sont réalisées la plupart du temps dans des conditions dites de "plasma chaud" afin de pouvoir ioniser un maximum d'éléments. Cela correspond à une puissance de 1400 W appliquée à la spire RF et à un plasma robuste et très énergétique, dont la "température" se situe autour de 5 000 K.

	Q ICP-MS X7 Série <i>(Thermo-Fisher Scientific)</i>	MC-ICP-MS Isoprobe-N <i>(VG Instruments)</i>
Puissance RF	1400 W	1350 W
Température du plasma	≈ 5000 K	≈ 5000 K
Contre-électrode	Avec ou sans	Avec
Débit		
- du gaz plasmagène	14 L.min ⁻¹	13,5 L.min ⁻¹
- du gaz auxiliaire	0,8 L.min ⁻¹	1 L.min ⁻¹
- du gaz de nébulisation	0,85 L.min ⁻¹	0,8 L.min ⁻¹
Débit de l'échantillon	0,4 mL.min ⁻¹	0,1 mL.min ⁻¹
Type de nébuliseur	Concentrique (quartz)	PTFA Meinhard
Type de la chambre de nébulisation	A bille d'impact	Cyclonique
Géométrie de la cellule de collision	Hexapôle	Hexapôle
Pressions		
- interface	$7,5 \times 10^{+2}$ mTorr	$3 \times 10^{+2}$ mTorr
- analyseur	4×10^{-4} mTorr	2×10^{-5} mTorr
Analyseur	Quadripôle	Secteur magnétique

TAB. 4.1 – Paramètres caractéristiques de fonctionnement des deux ICP-MS. Pour rappel, 1 mTorr = 0,13328 Pa.

En ce qui concerne les pressions rencontrées dans un spectromètre de masse ICP, elles sont très faibles, alors que la source d'ionisation est un plasma à pression atmosphérique. Une pompe primaire permet d'obtenir un premier vide à l'interface, entre les deux cônes. Le vide augmente ensuite progressivement dans le spectromètre pour atteindre au niveau de l'analyseur, 10^{-4} mTorr dans le cas du quadripôle et 10^{-5} mTorr pour le secteur magnétique.

Des jauges permettent sur l'Isoprobe de connaître en temps réel la pression aux divers points névralgiques de l'instrument (chambre d'expansion, hexapôle ou analyseur). La pression dans la cellule est ainsi immédiatement connue pour un débit de gaz donné. Ce n'est pas le cas sur l'ICP-MS Q de Thermo-Fischer Scientific, où seulement les pressions au niveau de la chambre d'expansion et de l'analyseur sont données par le logiciel. Les informations relatives aux pressions dans les autres parties du spectromètre de masse sont donc des données "constructeur".

4.2 Interférences en spectrométrie de masse

Bien que l'ICP-MS soit l'une des techniques d'analyse élémentaire ou de détermination de rapports isotopiques les plus répandues dans le domaine de l'environnement, de la biologie clinique ou du nucléaire, les résultats obtenus peuvent parfois être difficiles à interpréter à cause de la présence d'interférences.

4.2.1 Types d'interférences

Les interférences spectrales constituent l'une des principales difficultés analytiques rencontrées avec la technique ICP-MS. Elles correspondent à la détection par le spectromètre de masse de deux espèces différentes, dont les rapports m/z sont trop proches pour être résolus par l'appareil. Ces interférences sont d'autant plus gênantes et nombreuses dans le domaine du nucléaire qui intéresse ce travail, que les échantillons analysés sont des solutions de matériaux irradiés, où la distribution isotopique est différente de la composition isotopique naturelle et parfois même plus large. Le Tableau 4.2 répertorie quelques-unes de ces interférences, dont certaines caractéristiques au nucléaire. Il est classique de différencier trois catégories :

- **Les interférences isobariques** correspondent au cas où deux éléments présentent un isotope de même masse et où la résolution du spectromètre n'est pas suffisante pour les distinguer. La Figure 4.8 illustre le cas de la mesure de l'isotopie du molybdène rendue impossible par la présence de zirconium aux rapports $m/z = 92, 94$ et 96 . L'importance de ce type d'interférences dépend de l'abondance relative de l'isotope interféré et de l'élément interférent.
- **Les interférences polyatomiques**, qui résultent de la formation d'espèces moléculaires ioniques (argides MAr^+ , oxydes MO^+ , hydroxydes MOH^+), suite à une recombinaison entre les espèces présentes dans la matrice et les ions constitutifs du plasma (atomes d'argon, d'oxygène et d'azote essentiellement). Les éléments constitutifs des acides utilisés pour la préparation des échantillons (oxygène, hydrogène, azote, soufre ou chlore) peuvent également participer à ces réactions. Ainsi dans le cas de l'utilisation de l'acide nitrique HNO_3 comme acide de dilution, des espèces associées à un atome d'azote sont parfois détectées et peuvent venir interférer

avec les masses $m+14$. De nombreux recouvrements polyatomiques sont ainsi observés pour les éléments de masse inférieure à 85 u. A titre d'exemple, le radionucléide $^{79}\text{Se}^+$ peut interférer avec les espèces moléculaires $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ et $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$ et l'isotope $^{80}\text{Se}^+$ avec le dimère d'argon $^{40}\text{Ar}_2^+$.

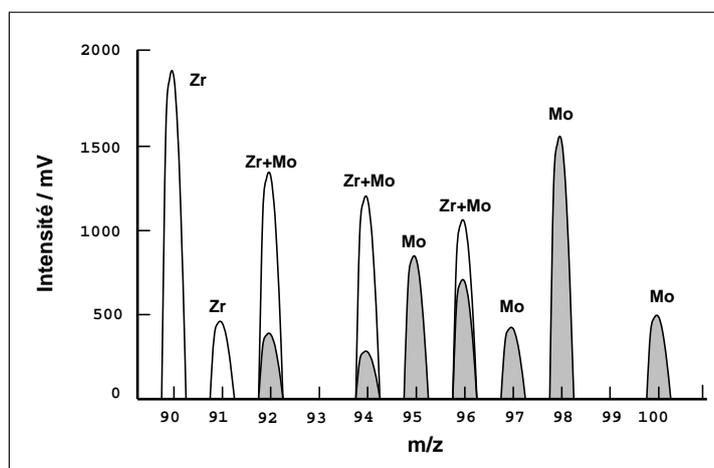


FIG. 4.8 – Exemple de l'interférence isobarique Mo/Zr qui rend impossible la mesure directe de l'isotopie du molybdène (pics grisés).

- **Des ions doublement chargés M^{2+}** peuvent se former dans le plasma, en plus de l'espèce ionique majoritaire M^+ , pour des éléments dont le potentiel de deuxième ionisation est inférieur à 15,76 eV, première énergie d'ionisation de l'argon. Ces espèces interfèrent alors avec des ions deux fois plus légers, mais chargés une fois. Pour reprendre l'exemple du $^{80}\text{Se}^+$, la formation de l'ion doublement chargé $^{160}\text{Gd}^{2+}$ peut également interférer sa mesure.

Le rapport des ions doublement chargés et des oxydes formés est variable d'un instrument à l'autre. Il dépend principalement du temps de séjour des ions dans le plasma et de la température de celui-ci. Ces deux paramètres sont définis par le débit du nébuliseur, le diamètre du cône échantillonneur et la puissance du générateur haute fréquence [73].

Type d'interférence	Analyte/Interférent
Isobarique	$\frac{^{40}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ar}^+, ^{90}\text{Sr}^+ / ^{90}\text{Zr}^+,}{^{110}\text{Ag}^+ / (^{110}\text{Pd}^+, ^{110}\text{Cd}^+), ^{238}\text{Pu}^+ / ^{238}\text{U}^+}$
Polyatomique	$\frac{^{56}\text{Fe}^+ / ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+, ^{79}\text{Se}^+ / (^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^+, ^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+),}{^{80}\text{Se}^+ / ^{40}\text{Ar}_2^+, ^{107}\text{Pd}^+ / ^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+}$

En caractères gras sont indiquées les interférences spécifiques au domaine du nucléaire.

TAB. 4.2 – Exemple d'interférences en ICP-MS

4.2.2 Voies possibles de résolution des interférences

Les différents types d'interférences énumérées précédemment peuvent être corrigées par diverses méthodes. Dans le cadre d'analyses élémentaires sur un échantillon naturel, il est souvent possible d'utiliser

un isotope non interféré pour la mesure. Des équations mathématiques de correction permettent également de mesurer un isotope interféré par un isotope de faible abondance.

Ces deux approches sont cependant basées sur une connaissance précise de la distribution isotopique. D'autres solutions ont dû être mises au point pour les cas où les abondances des différents isotopes d'un même élément ne sont pas connues préalablement à la mesure. C'est dans ce dernier contexte que s'inscrit ce travail. La présence de radio-isotopes dans les échantillons à analyser est par ailleurs à l'origine de la création d'interférences supplémentaires, caractéristiques au nucléaire.

4.2.2.1 Les méthodes séparatives

Les techniques de traitement chimique de l'échantillon, en amont de la mesure par ICP-MS, sont les plus répandues pour répondre à ce problème [78–82]. Elles permettent d'isoler l'élément d'intérêt des autres éléments contenus dans la matrice. Les fractions monoélémentaires ainsi obtenues contiennent l'élément à analyser, libre de toute interférence isobarique.

Les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées [79, 82, 83]. Cette méthode séparative est néanmoins longue à réaliser et son rendement n'est pas toujours de 100 %, suite notamment à un phénomène de pénétration des solutés dans la résine. Les possibilités de fractionnements isotopiques, observés dans certains cas [84], constituent par ailleurs un obstacle majeur lors de la mesure de rapports isotopiques.

Ceci a conduit au développement et à la mise au point de techniques de couplage, comme la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) [78] ou l'Electrophorèse Capillaire (EC) couplées à l'ICP-MS par exemple. La difficulté de réaliser des mesures d'isotopie fine sur les signaux transitoires obtenus est la limitation majeure de cette approche.

Ces différentes méthodes séparatives présentent certains inconvénients qui pèsent d'autant plus dans le domaine du nucléaire puisque (1) elles exposent le personnel aux radiations, (2) elles sont sujettes à d'éventuelles contaminations naturelles et (3) elles produisent des déchets radioactifs (déchets solides et effluents liquides) qu'il faut retraiter par la suite.

4.2.2.2 Les méthodes alternatives

La prise en compte des interférences liées aux ions polyatomiques, formés dans le plasma, est en revanche plus délicate car ils sont générés in situ. L'exemple type étant la formation des ions $^{40}\text{Ar}^+$ et $^{40}\text{Ar}_2^+$, provenant de l'utilisation de l'argon comme gaz plasmagène. Ce phénomène constitue une des principales limitations de la technique ICP-MS, en affectant particulièrement l'analyse de certains isotopes, notamment le calcium $^{40}\text{Ca}^+$ et le sélénium $^{80}\text{Se}^+$.

Il est possible dans certains cas d'utiliser des conditions de plasma froid, avec une puissance radio-fréquence de 700 W au lieu des 1400 W habituels et un débit de nébulisation plus élevé. Le plasma généré est ainsi moins énergétique et le temps de séjour des ions plus court, permettant ainsi d'éviter l'ionisation des espèces de potentiel de première ionisation élevé, susceptibles d'interférer l'analyte. Ce cas de figure se retrouve sur l'exemple de l'interférence isobarique $^{90}\text{Sr}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$, où la mesure du strontium-90 est rendue possible par la différence des potentiels d'ionisation ($PI(\text{Zr}) = 639,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $PI(\text{Sr}) = 561,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [85]. Ces conditions de plasma ne sont cependant pas robustes et s'accompagnent d'une augmentation de la formation d'ions polyatomiques, associée à une perte de sensibilité non négligeable, souvent limitante quand il s'agit d'analyser des traces ou des ultra-traces [86].

Deux isotopes, interférant au même rapport m/z , ont en réalité des masses qui diffèrent d'un faible incrément, que la résolution du quadripôle d'un ICP-MS Q, de l'ordre de 1 u, n'est pas en mesure de distinguer. Les ICP-SFMS, spectromètres de masse à double focalisation, présentent en revanche une résolution qui peut parfois se révéler suffisamment élevée. La résolution requise dans le cas de l'interférence isobarique $^{90}\text{Sr}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$, par exemple, est cependant encore au-delà des possibilités actuelles ($m/\Delta m = 30\,000$, masse de $^{90}\text{Zr} = 89,9047$ u et $^{90}\text{Sr} = 89,9077$ u) [85, 87]. La perte de sensibilité associée à la haute résolution constitue par ailleurs un inconvénient de la technique, lorsque les mesures portent sur des ultra-traces, comme cela est le cas dans le domaine du nucléaire.

L'utilisation d'une source ICP sur un spectromètre de masse à Résonance Cyclotronique Ionique et à Transformée de Fourier (ICP-FTICR) a vu le jour pour la première fois en 1997 sous la forme d'un modèle expérimental [88]. Les premiers résultats se sont avérés très satisfaisants quant à la capacité de cette nouvelle association à résoudre des interférences isobariques, puisque les performances d'un tel instrument en terme de pouvoir de résolution sont idéales ($m/\Delta m > 200\,000$). Sa complexité de mise en œuvre et son coût expliquent cependant le développement et l'émergence d'autres solutions.

Chapitre 5

La cellule de collision-réaction

Les ICP-MS de dernière génération offrent la possibilité de s'affranchir de certaines interférences, sans passer par l'étape de séparation préalable, grâce à l'utilisation d'une cellule de collision-réaction, placée avant l'analyseur. Il s'agit d'un volume semi-fermé de quelques cm^3 , balayé en continu par un gaz. Celui-ci est pompé en permanence pour assurer la continuité du vide compatible avec le spectromètre de masse. La cellule est constituée d'un assemblage de barreaux sur lesquels est appliquée une radiofréquence. Selon leur nombre on parlera de quadripôle, d'hexapôle ou d'octopôle. Le champ RF ne sépare pas les ions en fonction de leur masse, mais a pour rôle de les focaliser pour qu'ils interagissent avec les molécules de gaz.

En fonction du type d'appareillage, la géométrie et le positionnement de cette cellule varient. Ainsi Agilent Technologies privilégie pour son ICP-MS 7500 Cx/Cs le choix d'un octopôle situé au centre de l'optique ionique, alors que Varian a orienté sa technologie vers une interface de collision-réaction, localisée entre les deux cônes, *i.e.* en amont du système de lentilles électrostatiques.

Le principe général de fonctionnement reste malgré tout le même pour l'ensemble des constructeurs. L'injection dans la cellule d'un gaz ou d'un mélange de gaz de réaction et/ou de collision permet de réduire, voire même d'éliminer complètement, certaines interférences spectrales suite à différents mécanismes détaillés dans ce chapitre.

Les deux ICP-MS présents au laboratoire ont par ailleurs une architecture similaire pour leur cellule de collision-réaction. L'ICP-MS Q de Thermo-Fischer Scientific (X7) et l'ICP-MS MC de VG Instruments (Isoprobe-N) sont en effet équipés tous les deux d'un hexapôle. Leurs dimensions et les conditions de pression associées varient cependant d'un instrument à l'autre, la fonction initiale de la cellule n'étant pas identique dans les deux cas. Cette différence sera explicitée ci-après.

5.1 Processus collisionnel

Lors de leur séjour dans une cellule pressurisée par un gaz donné, les ions sont soumis à de multiples collisions, non réactives pour la plupart. Ces collisions sont responsables de l'apparition de deux phénomènes successifs en fonction du débit de gaz (Figure 5.1). Le premier, observé pour les faibles débits de gaz, correspond à une focalisation des ions le long de l'axe du multipôle et conduit à une augmentation de l'efficacité de transmission des ions en sortie de la cellule. Pour les débits de gaz plus élevés, le nombre important de collisions subies par les ions conduit à des pertes par dispersion, qui se traduisent par une

diminution de l'intensité du signal [89].

Ce dernier phénomène constitue une limitation instrumentale importante dans le cas de l'ICP-MS Q, car, pour la plupart des gaz, l'étape de dispersion collisionnelle est déjà présente aux faibles débits ($\approx 0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). La sensibilité est ainsi nettement inférieure une fois la cellule pressurisée. Le principe de fonctionnement de l'ICP-MS MC utilise au contraire cette focalisation collisionnelle pour réduire la dispersion énergétique du faisceau d'ions. Des débits de gaz autour de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont alors utilisés.

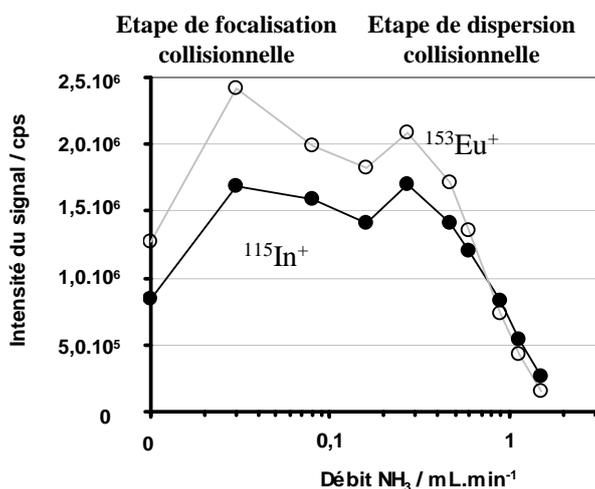


FIG. 5.1 – Profils de In et Eu avec NH_3 comme gaz de collision sur l'ICP-MS Q X7. Aucune réaction n'a lieu ; seules des collisions non réactives interviennent. Les deux phases de focalisation et de dispersion dues aux collisions sont mises en évidence.

Les collisions sont surtout le siège d'un transfert d'énergie, interne et cinétique, entre les ions et l'espèce neutre. Pour un nombre de collisions, N_{coll} , suffisamment élevé, l'énergie des ions peut être ramenée à celle du milieu environnant : c'est la thermalisation du faisceau d'ions. Dans le cas de l'ICP/SIFT-MS (c.f. Chapitre 2), cette étape est réalisée, en amont de la cellule, lors du passage des ions dans un tube, où règne une pression d'hélium de 0,35 Torr à l'origine d'environ 10^5 collisions.

Le nombre de collision N_{coll} devra être d'autant plus important que l'énergie des ions à l'entrée de la cellule est élevée. La fraction d'énergie perdue par l'ion lors d'une collision est liée à la masse réduite des deux partenaires de collision : un fort ratio entre les masses du gaz et de l'ion augmente la quantité d'énergie transférée [77]. La thermalisation est d'autant plus rapidement atteinte que le gaz est plus lourd, mais en contrepartie la dispersion du faisceau d'ions est plus élevée.

5.2 Nombre moyen de collisions

Afin d'évaluer, pour un débit de gaz donné, le nombre de collisions, N_{coll} , que les ions subissent lors de leur traversée de la cellule, il est nécessaire de connaître leur libre parcours moyen λ . Il faut, dans un premier temps, déterminer la densité moléculaire N_v (cm^{-3}) du gaz. Une simple application de la loi des gaz parfaits permet d'accéder à cette grandeur lorsque la pression dans la cellule est donnée par le logiciel de commande, comme cela est le cas sur l'Isoprobe ($N_v = P/k_B T$). Aucune jauge de pression n'étant installée dans la cellule de l'ICP-MS X7, il est nécessaire d'estimer N_v à partir du débit volumique Φ_v ($\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), délivré par le débit-mètre. Ce dernier étant calibré pour une pression P_0 de 1 bar, le débit

moléculaire de gaz entrant dans la cellule, F , est déterminé selon la relation suivante [90] :

$$F = P_0 \Phi_v / k_B T = 3,89 \times 10^{17} \Phi_v \quad (5.1)$$

avec T la température dans la cellule, évaluée par le constructeur à 310 K. Les valeurs de F , obtenues pour les débits volumiques de gaz classiquement utilisés, sont de l'ordre de 10^{17} molécule.s⁻¹.

Le gaz quitte la cellule à travers les ouvertures d'entrée et de sortie à un débit moléculaire G . Celles-ci peuvent être considérées comme circulaire de diamètre D . L'hypothèse d'un écoulement effusif du gaz au travers de ces ouvertures [91] permet d'exprimer G par la relation :

$$G = \frac{1}{4} N_v \bar{v} A \quad (5.2)$$

où \bar{v} est la vitesse cinétique moyenne du gaz [$\bar{v} = (8RT/\pi M)^{1/2}$, avec M sa masse molaire] et $A = 2(\pi D^2/4)$ l'aire totale des deux ouvertures empruntées par le gaz pour sortir de la cellule.

La densité N_v du gaz étant à l'état stationnaire dans la cellule de collision-réaction, les débits F et G s'égalisent. Sa détermination est ainsi possible selon la relation 5.3 :

$$N_v = \frac{4P_0}{k_B T \bar{v} A} \Phi_v \quad (5.3)$$

Le libre parcours moyen λ de l'ion est obtenu par application de la relation 1.9¹. La plupart du temps cependant, aucune valeur n'est disponible dans la littérature concernant la section efficace σ_c de la paire de collision impliquée (l'ion et la molécule de gaz), nécessaire au calcul de λ . Le libre parcours moyen peut malgré tout être estimé en utilisant le modèle des sphères dures et la section efficace de collision de deux molécules de gaz qui en découle, calculée à partir de leur diamètre moléculaire, d . Le Tableau 5.1 regroupe ces données pour plusieurs gaz d'intérêt [92, 93]. Pour une densité moléculaire donnée de gaz, un ordre de grandeur du nombre de collisions peut alors être simplement défini comme le rapport de la longueur l de la cellule au libre parcours moyen λ :

$$N_{coll} = \frac{l}{\lambda} \quad (5.4)$$

Il faut tout de même garder à l'esprit que la valeur calculée pour N_{coll} par cette méthode sera une estimation du nombre minimal de collisions subies par l'ion lors de son passage dans la cellule. La section efficace utilisée dans cette approximation est en effet plus petite que la valeur réelle de σ_c . Les ions considérés ici ($M > 80$ u) ont tous un rayon supérieur à celui des molécules de gaz utilisés et leur charge positive provoque également la déformation du nuage électronique du gaz, à l'origine d'une augmentation de σ_c [90]. Enfin, la longueur effective du chemin parcouru par les ions est supérieure à la longueur géométrique l proprement dite de la cellule, à cause du mouvement chaotique de ces derniers, consécutif aux collisions.

¹Pour rappel, $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_c N_v}$

Gaz	d [10^{-10} m]	σ_c [10^{-15} cm ²]
H ₂	2,8	2,5
He	2,3	1,7
Ne	2,8	2,5
Ar	3,9	4,7
O ₂	3,8	4,7
N ₂	4,0	5,0
CO ₂	4,9	7,7
NH ₃	4,6	6,6

TAB. 5.1 – Diamètres de collision d de quelques gaz [93] et sections efficaces σ_c associées, calculées dans le modèle des sphères dures.

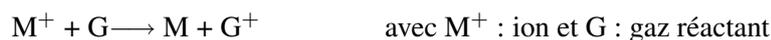
5.3 La réactivité dans la cellule

5.3.1 Les différentes réactions mises en jeu

Il est classique de séparer les gaz en deux catégories suivant leur type d'action sur les ions : les gaz de collision (He, Ar, Xe, ...), gaz rares pour la plupart chimiquement inertes, et les gaz réactants (O₂, N₂O, H₂, NH₃, CO₂, ...), qui interagissent chimiquement avec les ions.

Dans le cas des gaz réactants, plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu avec les ions issus du plasma [13, 89]. La résolution d'une interférence isobarique repose cependant toujours sur une différence de réactivité manifeste des deux isobares. L'origine de cette différence de comportement des deux ions peut être soit de nature thermodynamique, soit de nature cinétique. Trois types de réaction « ions-molécules » sont distingués :

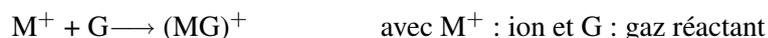
Mécanisme 1 : Transfert de charge



Mécanisme 2 : Transfert d'atome X



Mécanisme 3 : Formation d'adduits



Les mécanismes réactionnels conduisant à la résolution d'interférences isobariques peuvent impliquer indifféremment l'ion à analyser (l'analyte) ou l'interfèrent. Le cas le plus souhaitable est de supprimer l'ion interférent M^+ , en le déplaçant à une masse supérieure ou en lui retirant sa charge, afin de laisser libre le rapport m/z de l'analyte.

Lorsque l'interférence à supprimer est une espèce moléculaire, les gaz sont utilisés dans le but de fragmenter les ions polyatomiques (Mécanisme 4). Les gaz neutres, dits de collision, sont alors préférés pour éviter toute interaction chimique parallèle avec l'analyte.

Mécanisme 4 : Dissociation d'espèces polyatomiques



Le Tableau 5.2 regroupe les données relatives aux gaz les plus couramment utilisés pour la résolution d'interférences : les valeurs du premier potentiel d'ionisation, PI , de la polarisabilité, α , et du moment dipolaire, μ_D , ainsi que le type d'interaction privilégiée.

Gaz	M [g.mol ⁻¹]	PI [eV]	α [Å ³]	μ_D [D]	Interactions privilégiées
He	2	24,59	0,2049	0	Collision
Ne	20	21,56	0,3956	0	Collision
Ar	40	15,76	1,6411	0	Collision Transfert de charge
H ₂	2	15,43	1,38	0	Transfert d'atome H Transfert de charge
N ₂	28	15,58	1,7403	0	Collision
O ₂	32	12,07	1,5812	0	Transfert d'atome O Formation d'adduits
CO	28	14,01	1,95	0,112	Transfert d'atome O
CO ₂	44	13,78	2,911	0	Transfert d'atome O Formation d'adduits
NO	30	9,26	1,7	0,153	Transfert d'atome O Transfert de charge
N ₂ O	44	12,89	3,03	0,167	Transfert d'atome O Formation d'adduits
NH ₃	17	10,07	2,26	1,47	Elimination de H ₂ Formation d'adduits
CH ₄	16	12,61	2,593	0	Transfert d'atome H Formation d'adduits

TAB. 5.2 – Données sur les gaz les plus utilisés dans la cellule de collision-réaction [94].

Selon le gaz de réaction utilisé, des ions protonés MH^+ , des oxydes MO^+ ou des adduits $M(G)_n^+$ peuvent être observés. Le moment dipolaire élevé de NH_3 (1,47 D) permet d'expliquer la formation très fréquente d'adduits avec ce gaz [36, 59]. Les réactions de transfert de charge sont rencontrées lorsque le potentiel d'ionisation du gaz est inférieur à celui d'un des deux ions interférents. La valeur relativement faible de PI dans le cas du monoxyde d'azote (9,26 eV) fait de ce gaz un candidat idéal pour ce type d'interaction [60].

5.3.2 Conditions pour la résolution des interférences isobariques

La résolution d'une interférence isobarique au moyen de la cellule de collision-réaction repose, comme cela a été évoqué précédemment, sur une différence d'affinité et donc de réactivité du gaz réactant pour les deux ions isobares. L'étude des aspects thermodynamique et cinétique de ces réactions est ainsi crucial pour pouvoir prévoir et/ou interpréter le comportement des ions. De nombreux travaux sont consacrés à ce sujet et permettent encore aujourd'hui de compléter les bases de données thermodynamique et cinétique.

Le véritable indicateur thermodynamique de la faisabilité d'un processus chimique est l'enthalpie de Gibbs de la réaction, ΔG_r , qui prend en compte le terme entropique, ΔS_r , selon la relation classique

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$. Les variations d'entropie des réactions bimoléculaires en phase gazeuse sont cependant souvent négligées [77]. L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, définie comme la différence entre la somme des enthalpies de formation des produits de la réaction, $\Delta H_f(\text{produits})$, et celles des réactifs, $\Delta H_f(\text{réactifs})$, est donc le critère utilisé pour prédire la faisabilité thermodynamique des réactions.

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{produits}) - \sum \Delta H_f(\text{réactifs}) \quad (5.5)$$

Une réaction exothermique ($\Delta_r H < 0$) est autorisée du point de vue énergétique, alors qu'un processus endothermique ($\Delta_r H > 0$) n'est thermodynamiquement pas favorable. La résolution « chimique » d'une interférence isobarique sera donc atteinte pour un gaz réagissant de manière exothermique avec l'un des deux ions interférents et de manière endothermique avec l'autre [13, 77]. La thermodynamique permet ainsi de conclure quant à la spécificité des réactions.

A ce volet thermodynamique, il faut ajouter les considérations cinétiques relatives aux réactions « ions-molécules », d'autant plus importantes ici en raison du temps de séjour très court des ions (< 1 ms) dans la cellule [77]. D.K. Bohme et ses collaborateurs ont largement contribué à enrichir les bases de données cinétiques disponibles à partir d'études menées sur leur ICP/SIFT-MS.

Le cas idéal correspond à une cinétique de réaction rapide pour l'ion interférent M_1^+ , alors que l'analyte M_2^+ ne réagit pas ou lentement ($k_1 \gg k_2$). Il est admis qu'une différence de deux ordres de grandeur entre les constantes cinétiques des deux ions interférents doit permettre une suppression efficace de l'interférence par le gaz [13, 77].

Quatre conditions concomitantes doivent être satisfaites pour assurer la bonne résolution des interférences isobariques [13, 95] :

- l'ion à mesurer ne doit pas ou peu réagir avec le gaz réactant ;
- l'isobare doit réagir rapidement avec le gaz réactant ;
- la production de nouvelles interférences isobariques doit être évitée ;
- de multiples collisions entre les ions et le gaz de collision doivent avoir lieu.

Dans certains cas, des mélanges de gaz peuvent être utilisés afin d'optimiser les conditions d'analyse [96]. L'addition d'un gaz de collision (He, Ar...) à un gaz de réaction (O₂, H₂...) peut conduire à une meilleure efficacité des réactions souhaitées. Ceci est la conséquence d'une thermalisation plus rapide et complète du faisceau d'ions [97].

Les données référencées dans la littérature sont cependant déterminées la plupart du temps dans le cadre d'un régime monocollisionnel et pour des ions thermalisés, deux conditions qui ne sont pas vérifiées dans la cellule d'un ICP-MS commercial. Les collisions y sont en effet plus nombreuses et tendent à réduire l'écart, mis en évidence par ICP/SIFT-MS, entre les constantes cinétiques des réactions rapides et celles des réactions lentes. L'énergie (interne et cinétique) des ions peut par ailleurs être parfois suffisante pour surmonter d'éventuelles barrières endothermique et/ou d'activation. Des réactions, non permises sous conditions thermalisées, peuvent alors se produire.

Dans ces conditions la spécificité thermo-chimique du gaz n'est alors plus vérifiée [13, 60, 77, 98] et l'application directe des données thermodynamiques et cinétiques existantes pour prévoir la réactivité dans la cellule d'un ICP-MS commercial est donc risquée. Leur prise en compte ne peut donc constituer

qu'une étape préliminaire au choix d'un gaz. L'étude des réactions « ions-molécules » dans les conditions réelles de la cellule est par conséquent un prérequis à tout développement de protocole analytique utilisant la cellule de collision-réaction pour supprimer une interférence.

La connaissance des conditions de pression et de l'état énergétique des ions dans la cellule de réaction d'un ICP-MS commercial revêt une importance capitale pour être en mesure de caractériser et d'interpréter les réactivités observées.

5.3.3 Exemples d'application

Le Tableau 5.3 regroupe quelques exemples d'interférences qui ont pu être supprimées au moyen de la cellule de collision-réaction. Le pouvoir de résolution nécessaire à la distinction des deux éléments isobares est également indiqué et montre que dans la plupart des cas l'utilisation de spectromètres de masse haute-résolution n'aurait pas permis de les séparer.

m/z	Analyte	Interférence	$m/\Delta m$	Gaz	Référence
40	Ca	K	$1,9 \times 10^5$	H ₂ +He,NH ₃	[99, 100]
56	Fe	ArO	$2,5 \times 10^3$	H ₂ +He,N ₂ O,NH ₃	[99–101]
80	Se	Ar ₂	$9,7 \times 10^3$	H ₂ ,He,N ₂ O,O ₂	[99, 101]
81	Kr	Br	$2,68 \times 10^5$	C ₂ H ₂	[60]
87	Rb	Sr	$2,87 \times 10^5$	N ₂ O, CH ₃ F	[13, 102]
90	Zr	ArCr	$2,4 \times 10^4$	H ₂	[103]
93	Nb	ArCr	$2,8 \times 10^4$	H ₂	[103]
93	Mo	Zr	$2,77 \times 10^5$	N ₂ O	[60]
97	Tc	Mo	$2,82 \times 10^5$	OCS	[39]
129	I	Xe	$6,20 \times 10^5$	O ₂	[104]
135	Cs	Ba	$4,67 \times 10^5$	N ₂ O	[60]
146	Sm	Nd	$1,92 \times 10^6$	CO ₂	[60]
166	Ho	Er	$8,33 \times 10^4$	CF ₄	[60]
242	Am	Pu	$3,00 \times 10^5$	NO	[105]

TAB. 5.3 – Exemples d'interférences résolues au moyen de la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS. Dans le cas des interférences isobariques, une différence de réactivité de nature thermodynamique ou cinétique a été mise en évidence pour le couple interférent et le gaz reporté.

Les interférences polyatomiques présentent l'avantage de pouvoir être résolues par plusieurs gaz. Le cas des interférences isobariques est plus difficile à résoudre, puisque le type de réactivité mis en œuvre est différent d'une interférence à l'autre. Certaines d'entre elles ne sont ainsi résolues qu'au moyen de gaz "exotiques", comme en témoigne l'utilisation de CH₃F et OCS pour supprimer respectivement les ions ⁸⁷Sr⁺ et ⁹⁷Mo⁺, afin de permettre la mesure de ⁸⁷Rb et ⁹⁷Tc⁺ [39, 102].

Pour certains des cas présentés, aucune donnée thermodynamique et/ou cinétique n'est disponible dans la littérature et la suppression de l'interférence a seulement été constatée. Sur l'exemple de l'interférence ²⁴²Am/²⁴²Pu, l'enthalpie de la réaction de l'ion Am⁺ avec NO n'est pas connue, mais les auteurs l'ont supposée positive, puisque l'ion AmO⁺ ne se forme pas [105].

5.4 ICP-MS Quadripolaire

5.4.1 Rôle de la cellule

Dans le cas de l'ICP-MS Q de Thermo-Fisher Scientific, la cellule de réaction est un hexapôle, placé au cœur de l'optique ionique (Figure 5.2). En l'absence de gaz, elle se comporte comme un simple guide d'ions et participe à focaliser le faisceau. Le fonctionnement du spectromètre de masse est alors identique à celui d'un ICP-MS classique qui ne serait pas équipé d'une cellule.

Une fois pressurisée avec un gaz, elle constitue un volume où les ions peuvent interagir avec les molécules de gaz, selon les différents mécanismes réactionnels détaillés au paragraphe 5.3.1. Il est cependant important de signaler qu'une perte de sensibilité importante (jusqu'à 80 % du signal) accompagne l'introduction du gaz, suite à la dispersion collisionnelle des ions. Ce phénomène est d'autant plus important que l'ion est léger ou le gaz lourd. Ce phénomène oblige donc à utiliser, dilués dans l'hélium, les gaz de masse moléculaire supérieure à 60 u.

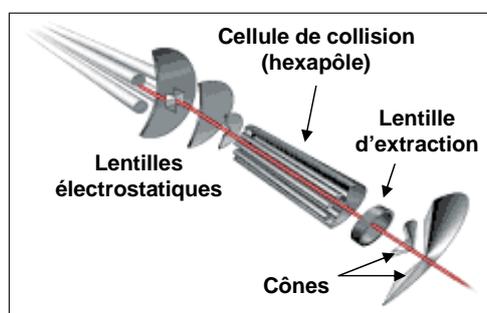


FIG. 5.2 – Schéma de l'optique ionique comprenant la cellule de collision-réaction pour l'X7 de Thermo-Fischer Scientific.

5.4.2 Paramètres caractéristiques

Comme précisé au paragraphe 4.1.4, aucun capteur n'indique la pression dans la cellule de l'X7. D'après les informations fournies par le constructeur, celle-ci a pu être évaluée à environ 0,2 mTorr en l'absence de gaz, pour ensuite augmenter de façon linéaire avec le débit de gaz jusqu'à quelques dizaines de mTorr.

La température à l'intérieur de la cellule a été mesurée par le constructeur à 35 °C. Cet écart avec l'air ambiant est dû à la dissipation d'énergie du champ Radio-Fréquence résultant de l'application de potentiels électriques sur les barreaux de l'hexapôle. Son volume intérieur a par ailleurs été évalué à quelques cm³ pour une longueur voisine de 10 cm.

Ces données sont reportées dans le Tableau 5.4 pour comparaison avec l'ICP-MS MC Isoprobe.

5.4.3 Energie des ions

Une fois extraits du plasma, les ions arrivent dans la cellule avec une énergie cinétique, due principalement à l'expansion supersonique, qui a lieu au niveau de l'interface. La tension V_H , appliquée aux barreaux de l'hexapôle (*c.f.* Figure 5.3), peut néanmoins être utilisée comme un potentiel d'accélération. Un contrôle de l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule est ainsi possible. Tanner *et al.* ont

reporté la relation 5.6, qui met en évidence une relation linéaire de l'énergie E_i des ions avec la tension V_H [77] :

$$E_i = E_{source} + eV_P - eV_H \quad (5.6)$$

où V_P est la contribution du potentiel plasma à l'énergie cinétique des ions et E_{source} l'énergie gagnée par les ions de masse M_i lors de l'expansion supersonique. Les potentiels qui interviennent dans cette équation sont représentés sur la Figure 5.3 ci-après.

Le terme E_{source} peut être simplement exprimé, puisque les ions et les atomes d'argon ont à ce moment là une vitesse supersonique commune [106] :

$$E_{source} = \frac{M_i}{M_{Ar}} E_{Ar} = \frac{M_i}{M_{Ar}} \left(\frac{5}{2} k_B T_0 \right) \quad (5.7)$$

Dans la relation 5.7, M_{Ar} représente la masse de l'argon, le gaz plasmagène, et E_{Ar} l'énergie cinétique gagnée par les atomes Ar lors de l'expansion. Cette dernière est liée à la température cinétique du gaz T_0 dans l'ICP [89, 106].

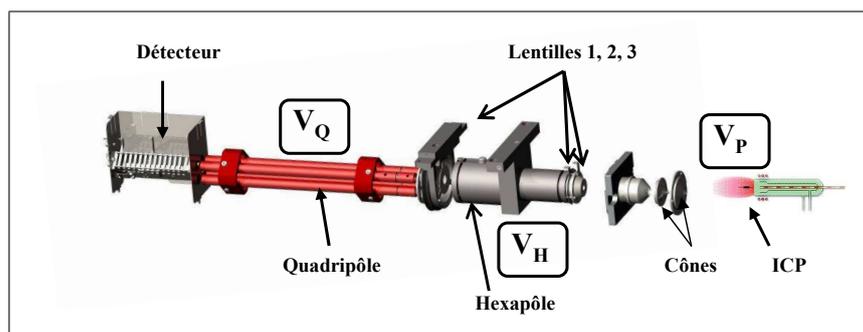


FIG. 5.3 – ICP-MS quadripolaire X7 (*Thermo-Fischer Scientific*). Les trois potentiels liés à l'énergie des ions sont représentés : V_P potentiel plasma, V_H et V_Q potentiels appliqués respectivement à la cellule et au quadripôle.

Les deux expressions 5.6 et 5.7 indiquent finalement que l'énergie cinétique des ions à l'entrée de la cellule de collision-réaction est la somme de différentes contributions, à savoir la température du plasma T_0 (entre 0,5 et 1 eV pour une température à 5000 K), le potentiel plasma V_P (entre 0 et 20 eV [107–109]) et le potentiel d'accélération V_H appliqué à la cellule. Il est important de signaler que sur l'X7 Série I ce potentiel peut prendre une valeur comprise entre -10 V et +10 V, alors que sur l'X7 Série II la plage accessible pour V_H est deux fois plus large, puisque comprise entre -20 V et +20 V. Les énergies accessibles à l'entrée de la cellule pourront donc être plus élevées dans le cas de l'X7 Série II.

L'énergie cinétique des ions à l'entrée de la cellule de l'ICP-MS X7 ne peut cependant pas être déterminée directement à partir de ces relations, puisque le potentiel plasma V_P et le terme E_{source} , relatif à l'expansion des ions, ne sont pas connus a priori.

5.4.4 Discrimination par l'énergie cinétique (Principe KED)

Lors de leur passage dans une cellule pressurisée, les ions subissent des collisions avec les molécules de gaz au cours desquelles ils perdent de l'énergie. Ces collisions sont plus efficaces pour thermaliser

les ions polyatomiques, du fait de leurs sections efficaces plus importantes. Ces espèces moléculaires atteignent donc la sortie de la cellule de collision avec une énergie cinétique nettement inférieure. Deux populations d'ions avec des distributions énergétiques différentes sont ainsi engendrées et il est alors possible d'éliminer les interférences issues d'ions polyatomiques au moyen d'un filtre énergétique en sortie de cellule. C'est la discrimination par l'énergie cinétique.

Le filtre en énergie est réalisé par l'application d'une différence de potentiel ($V_H - V_Q$) négative, où V_H et V_Q sont les tensions appliquées respectivement à la cellule de collision et à l'analyseur de masse quadripolaire. S'il est bien choisi, l'accès de l'analyseur est alors interdit à l'espèce polyatomique de basse énergie (Figure 5.4). Les ions atomiques ont en revanche encore une énergie suffisante pour passer cette barrière et atteindre ensuite le détecteur. Cette méthode de résolution physique d'une interférence polyatomique est utilisée dans le cas classique de l'interférence $^{80}\text{Se}^+ / ^{40}\text{Ar}_2^+$ [96]. Dans la réalité elle intervient surtout en complément des processus chimiques décrits précédemment.

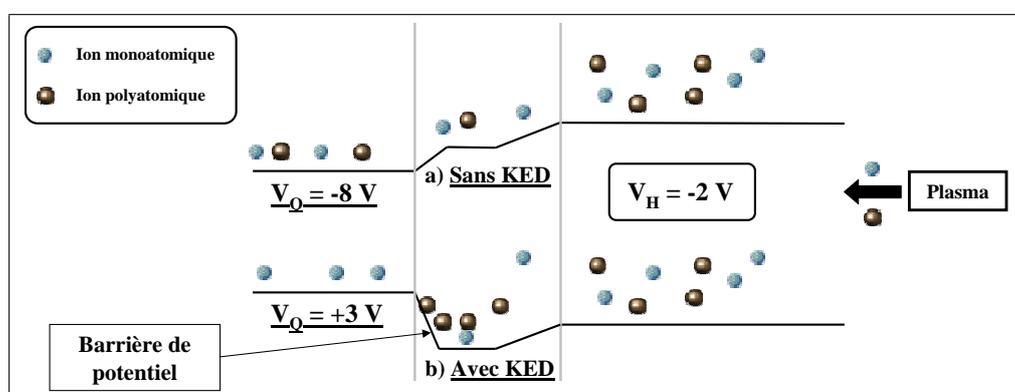


FIG. 5.4 – Principe de la discrimination par l'énergie cinétique (KED).

a) Aucune barrière de potentiel n'est appliquée, $V_H - V_Q = +6 \text{ V} > 0$;

b) Une barrière de potentiel est appliquée, $V_H - V_Q = -5 \text{ V} < 0$;

V_H et V_Q sont respectivement les potentiels appliqués à la cellule et au quadripôle.

5.5 ICP-MS Multi-Collection

5.5.1 Rôle de la cellule

Dans le cas de l'ICP-MS MC de VG Instruments, la cellule de collision est un hexapôle, placé cette fois juste avant l'optique ionique (Figure 4.7). Son rôle premier est de réduire la dispersion énergétique des ions extraits du plasma et donc celle des vitesses associées, en lieu et place du secteur électrostatique rencontré classiquement sur les spectromètres de masse à double focalisation. La présence d'une contre-électrode sur la torche participe aussi à cette diminution de la dispersion énergétique du faisceau d'ions comme cela a déjà été évoqué. La relation 4.1, vue précédemment, traduit la nécessité de cette focalisation temporelle des ions en plus de la focalisation en masse assurée par le secteur magnétique, puisque l'expression du rayon R_B fait intervenir le rapport m/z , mais également la vitesse v des ions.

Ainsi l'introduction d'un gaz inerte dans l'hexapôle (l'argon la plupart du temps) permet par collisions successives de thermaliser le faisceau d'ions en réduisant sa dispersion énergétique de 20-25 eV à

l'entrée de la cellule à quelques eV en sortie [110]. Les performances de l'instrument sont ainsi nettement améliorées avec notamment une augmentation significative de l'intensité, comme illustré par la Figure 5.5 sur l'exemple de l'ion $^{238}\text{U}^+$. Un débit optimal permet d'obtenir une intensité maximale pour le signal mesuré, avant que les pertes par dispersion ne l'emportent pour des débits de gaz élevés. A la différence de l'ICP-MS quadripolaire, le fonctionnement normal de l'Isoprobe correspond donc au cas où la cellule est pressurisée avec un gaz de collision, à un débit voisin de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La diminution de la sensibilité, observée sur un ICP-MS Q suite à l'introduction d'un gaz dans la cellule, ne sera donc pas un problème pour ce type d'instrument.

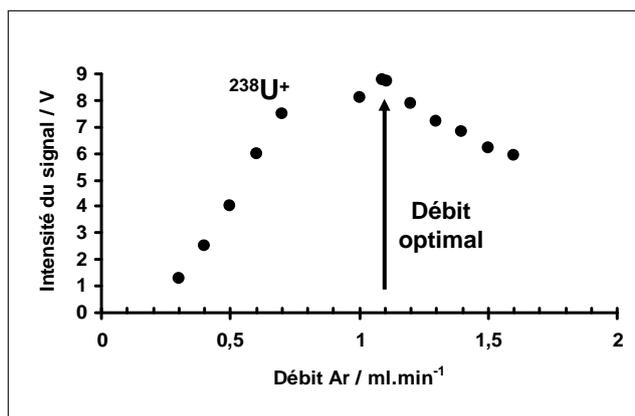


FIG. 5.5 – Effet de l'ajout d'un gaz de collision, ici Ar, sur l'intensité de $^{238}\text{U}^+$, dans le cas de la cellule de l'ICP-MS MC Isoprobe.

Un gaz réactif peut être utilisé dans cette cellule dans le but de résoudre une interférence au moyen des processus réactionnels décrits au paragraphe 5.3.1. La cellule se comportera alors de façon similaire à celle d'un ICP-MS quadripolaire. Le gaz réactant provoquera également en parallèle la nécessaire diminution de la dispersion énergétique du faisceau d'ions.

5.5.2 Paramètres caractéristiques

Un capteur permet au logiciel de l'ICP-MS MC d'afficher la pression dans la cellule en temps réel. D'après les données reportées dans le Tableau 5.4, il apparaît que pour un débit de gaz donné celle-ci est 100 fois plus faible que dans le cas de l'X7. Cette différence est à l'origine de l'observation de réactivités sensiblement différentes sur les deux instruments, comme on le verra par la suite.

La température dans la cellule est en revanche similaire, mais l'hexapôle présente une longueur de 29,6 cm pour un diamètre interne de 0,4 cm. Le volume interne de l'hexapôle est donc évalué à $3,7 \text{ cm}^3$.

	Q ICP-MS (Thermo-Fisher Scientific)		MC-ICP-MS (VG Instruments)
	X7 Série I	X7 Série II	Isoprobe-N
Configuration	Nucléarisé	Non nucléarisé	Nucléarisé
Géométrie de la cellule	Hexapôle		Hexapôle
Potentiel V_H appliqué	[-10 ; +10 V]	[-20 ; +20 V]	/
Dimensions	- longueur	≈ 10 cm	29,6 cm
	- volume	quelques cm^3	3,7 cm^3
Pression	- sans gaz	0,2 mTorr	0,06 mTorr
	- pressurisée	$2 \cdot 10^{+1}$ mTorr	$1 \cdot 10^{-1}$ mTorr

TAB. 5.4 – Paramètres caractéristiques relatifs à la cellule de collision-réaction.

Les deux ICP-MS sur lesquels repose cette étude présentent des architectures totalement différentes pour ce qui est de la séparation en masse des ions. Le rôle initial rempli par la cellule n'est pas le même dans les deux cas et la réactivité pourra varier d'un instrument à l'autre. Les conditions non thermalisées rencontrées dans les cellules des ICP-MS commerciaux empêchent par ailleurs une application directe des résultats de la littérature.

Afin d'interpréter ces différences éventuelles et pouvoir expliquer, le cas échéant, la présence d'espèces, dont la formation ne serait pas prévue par les données thermodynamiques et/ou cinétiques, la connaissance des facteurs pouvant influencer la réactivité « ions-molécules » (densité de gaz, énergie des ions) s'avère nécessaire.

Préalablement à l'étude proprement dite des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse, la détermination de la relation entre ces facteurs et les paramètres instrumentaux (puissance RF, débit de nébulisation, débit de gaz, ...) doit permettre de caractériser, pour les deux instruments du laboratoire, l'écart aux conditions thermalisées. Il sera alors possible d'appréhender la validité des données de la littérature pour les conditions réelles existant dans les cellules de collision-réaction de ces deux ICP-MS.

Quatrième partie

Résultats

Chapitre 6

Paramètres influençant la réactivité dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS

Une connaissance précise des différents paramètres (pression partielle du gaz, énergie des ions,...), dont les variations peuvent avoir une influence sur la réactivité des ions, est indispensable à l'étude des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse. Une attention particulière est d'ailleurs portée, dans les travaux réalisés par ICP/SIFT-MS ou GIB-MS, au contrôle, dans la zone de réaction, de la densité moléculaire du gaz et de l'énergie des ions.

Le nombre de collisions que subissent les ions dans la cellule dépend directement de la densité moléculaire du gaz. Les transferts d'énergie associés à chaque collision sont à l'origine d'une modification des sections efficaces, faussant ainsi la détermination des constantes cinétiques. Les travaux s'intéressant à ces cinétiques de réactions s'attachent par conséquent à se placer dans un régime monocollisionnel. L'énergie des ions (interne et cinétique) peut par ailleurs être à l'origine de réactivités inattendues. La vitesse des ions détermine également la durée de leur interaction avec les molécules de gaz et donc la probabilité de voir se former des produits de réaction [111].

La considération de ces différents paramètres sur les deux ICP-MS du laboratoire constitue donc un préalable à leur utilisation dans le cadre d'études de la réactivité « ions-molécules » en phase gazeuse. L'influence des paramètres instrumentaux sur la densité moléculaire de gaz et l'énergie des ions dans la zone de réaction a ainsi été étudiée sur l'ICP-MS Quadripolaire et l'ICP-MS Multi-Collection. Les résultats de cette étude préliminaire sont présentés dans ce chapitre. Les différences d'architecture des deux instruments ont cependant parfois empêché une mesure directe de la densité du gaz ou de l'énergie des ions.

6.1 Densité moléculaire du gaz

6.1.1 Débits de gaz

La détermination de la densité moléculaire de gaz dans la cellule de l'ICP-MS passe par la connaissance précise des débits qui y sont injectés. Des débit-mètres sont chargés d'assurer cette fonction et délivrent des valeurs dans la plage [0-10 mL.min⁻¹]. Ils sont calibrés par le constructeur pour un gaz de

référence : l'hélium dans le cas de l'ICP-MS Q X7 de Thermo Fisher Scientific et l'argon pour l'Isoprobe de VG Instruments. Pour un gaz X donné, le débit indiqué par le logiciel de l'instrument est en fait exprimé par rapport au gaz de référence. L'obtention du débit effectif de X nécessite de connaître le facteur de conversion associé, FC_v , et de l'appliquer au débit affiché. FC_v est défini, à une température et une pression données (ici $T=298$ K et $P=1$ atm), comme une quantité proportionnelle à la capacité calorifique à pression constante, C_p , et à la densité, ρ , des gaz concernés [112].

$$FC_v = \frac{C_{p,1} \times \rho_1}{C_{p,2} \times \rho_2} \quad (6.1)$$

Dans cette relation, C_p est exprimé en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et ρ en kg.m^{-3} . Les indices 1 et 2 correspondent respectivement au gaz de référence et au gaz X utilisé. Le débit volumique du gaz X s'obtient ensuite simplement à partir de la relation 6.2 ci-dessous :

$$\Phi_{v,2} = FC_v \times \Phi_{v,1} \quad (6.2)$$

où $\Phi_{v,1}$ est le débit volumique du gaz de référence, indiqué par le débit-mètre et exprimé en mL.min^{-1} . Les capacités calorifiques et les densités des gaz les plus couramment rencontrées pour la résolution d'interférences sont reportées dans le Tableau 6.1 ci-dessous. Les facteurs de conversion correspondants, déduits de ces valeurs, sont également indiqués pour les deux ICP-MS.

Gaz	Densité ρ [kg.m^{-3}]	Capacité calorifique C_p [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	Facteur de conversion, FC_v	
			X7 / He	Isoprobe / Ar
He	0,1664	5196	1,000	1,003
Ne	0,8387	1031	1,000	1,003
Ar	1,662	521,6	0,997	1,000
H ₂	0,08378	$1,44.10^4$	0,718	0,720
N ₂	1,165	1043	0,712	0,713
O ₂	1,331	929,3	0,699	0,701
CO	1,165	1044	0,711	0,713
CO ₂	1,84	892,3	0,527	0,528
NO	1,248	1001	0,692	0,694
N ₂ O	1,84	925,1	0,508	0,509
NH ₃	0,7149	2194	0,551	0,553
CH ₄	0,6681	2377	0,544	0,546

TAB. 6.1 – Données nécessaires au calcul des facteurs de conversion pour les gaz les plus utilisés dans le cadre de la résolution d'interférences. Comme indiqué, les facteurs de conversion relatifs à l'X7 (*Thermo Fisher Scientific*) sont exprimés par rapport à l'hélium, He, tandis que ceux reportés pour l'Isoprobe (*VG Instruments*) le sont par rapport à l'argon, Ar. Dans les deux cas, les conditions prises en compte sont $T=298$ K et $P=1$ atm.

6.1.2 Pression dans la cellule

Il est important de comparer les conditions expérimentales existant dans les cellules des deux ICP-MS utilisés ici. La température est dans les deux cas légèrement supérieure à celle de l'air ambiant à

cause de la dissipation d'énergie du champ RF, comme indiqué précédemment au chapitre III. La pression résiduelle, quant à elle, est plus faible dans la cellule de l'Isoprobe que dans celle de l'X7 (0,07 mTorr contre 0,4 mTorr). La pression augmente ensuite de façon linéaire avec le débit de gaz pour les deux instruments.

6.1.2.1 ICP-MS Q X7 (*Thermo Fisher Scientific*)

Dans le cas de l'X7, aucune jauge de pression n'équipe la cellule. Celle-ci peut néanmoins être évaluée par la loi des gaz parfaits ($P = N_v k_B T$), où la densité moléculaire, N_v , du gaz est facilement déterminée à partir de son débit volumique, Φ_v , comme montré précédemment (Equation 5.3). Cette expression fait intervenir l'inverse de la vitesse cinétique moyenne du gaz, proportionnelle à \sqrt{M} (avec M la masse molaire). La pression partielle du gaz dans la cellule est ainsi d'autant plus importante que le gaz est lourd, comme illustré sur la Figure 6.1. La pression dans la cellule atteint donc très rapidement des valeurs autour d'une dizaine de mTorr¹, voire plus, pour la plupart des gaz aux débits classiquement utilisés [0 - 3 mL.min⁻¹].

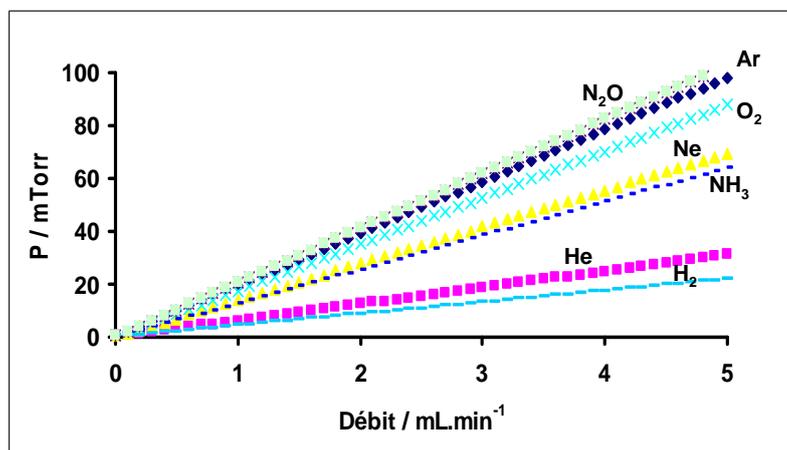


FIG. 6.1 – Pression partielle de différents gaz en fonction du débit volumique, pour le cas de la cellule de collision de l'ICP-MS Q X7. Les valeurs ont été déterminées à partir de l'Equation 5.3 de la Partie III pour une température T à 310 K.

Pour une pression à 10 mTorr (*i.e.* correspondant à un débit de gaz assez faible) et une valeur classique de la section efficace de collision ($\sigma_c = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$), un simple calcul montre que les collisions subies par un ion sont de l'ordre de quelques dizaines.

Ce nombre de collisions élevé est responsable des pertes importantes de sensibilité observées sur l'X7, dès qu'un gaz est injecté dans la cellule (entre 50 et 80 % du signal). L'étape de dispersion collisionnelle, évoquée au chapitre 5, est en effet déjà atteinte pour les faibles débits de gaz et seule une fraction des ions est alors détectée. Ceci semble a priori constituer une limitation importante pour l'examen des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse au moyen de l'ICP-MS X7, puisque les collisions multiples peuvent masquer les mécanismes réactionnels et en empêcher une réelle étude. Les techniques ICP/SIFT-MS et GIB-MS, évoquées au chapitre 2, permettent d'accéder à des valeurs de pression beaucoup plus faibles (autour de 0,1 mTorr), compatibles avec l'établissement d'un régime monocollisionnel.

¹ 1 mTorr = 0,13328 Pa

Par ailleurs le quadripôle ne permet pas de collecter efficacement tous les ions produits dispersés, contrairement au cas de l'octopôle d'un GIB-MS [41] (*c.f.* Paragraphe 2.1). Les intensités mesurées ne représentent donc pas précisément les densités moléculaires des ions dans la cellule. Ceci empêche la détermination des sections efficaces de réaction selon la relation 2.5.

Néanmoins cette limitation pour l'étude de la réactivité et de la cinétique de réactions constitue un réel avantage en ce qui concerne la résolution des interférences. Le nombre élevé de collisions assure un équilibre cinétique des processus réactionnels engagés dans la cellule dès les faibles débits de gaz et permet d'envisager, pour supprimer une interférence, l'utilisation d'un gaz dont l'efficacité de la réaction avec l'ion interférent s'écarterait de l'unité. Dans le cas de l'ICP-MS Q X7, la considération de l'aspect thermodynamique des réactions apparaît comme suffisante pour prévoir le comportement d'un ion vis-à-vis d'un gaz, l'aspect cinétique des réactions n'ayant qu'une influence minime.

6.1.2.2 ICP-MS MC Isoprobe (VG Instruments)

L'ICP-MS MC Isoprobe semble plus se rapprocher de l'ICP/SIFT-MS et de la GIB-MS. La pression, mesurée et affichée par le logiciel, est en effet du même ordre de grandeur, autour de 0,1 mTorr. Elle est par ailleurs d'autant plus importante que la masse atomique du gaz est élevée et augmente linéairement avec son débit (Figure 6.2), comme dans le cas de l'X7. La gamme de pression accessible est néanmoins nettement plus basse.

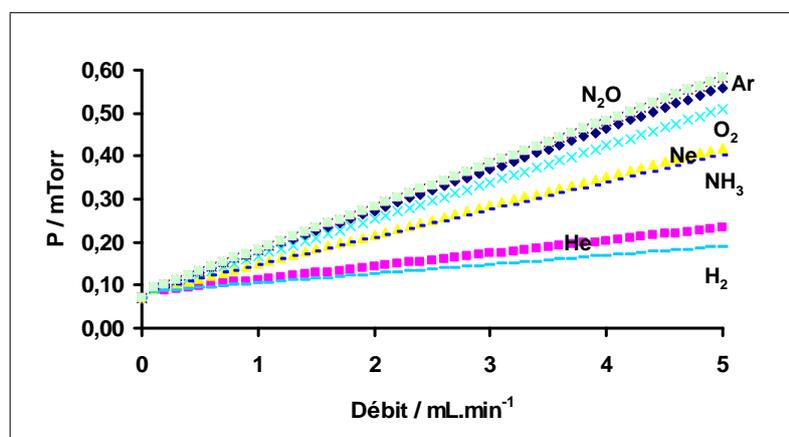


FIG. 6.2 – Pression partielle de différents gaz en fonction du débit volumique, pour le cas de la cellule de collision de l'ICP-MS MC Isoprobe. Les valeurs relatives aux gaz He, NH₃, O₂, Ar et N₂O sont mesurées. L'utilisation de ces valeurs et de l'Equation 5.3 (Partie III) a permis de déterminer celles pour H₂ et Ne.

Le même calcul d'ordre de grandeur que celui effectué précédemment, avec cette fois une pression de 0,1 mTorr et une valeur de section efficace similaire ($\sigma_c = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$), conduit à un nombre de collisions beaucoup plus faible. Lors de son parcours dans la cellule de l'Isoprobe, un ion ne subira que quelques collisions ($N_{coll} < 5$). Le régime monocollisionnel, nécessaire pour réaliser des études théoriques sur la réactivité « ions-molécules », est ainsi quasiment atteint. Dans le cadre de ce travail, l'opportunité d'utiliser cet instrument pour la détermination de cinétiques de réaction, selon le protocole expérimental décrit au chapitre 2, reste cependant à étudier.

L'absence sur l'ICP-MS MC de l'étape de thermalisation du faisceau d'ions caractéristique de l'ICP/SIFT-MS peut avoir des conséquences sur l'évaluation des constantes cinétiques. Les ions arrivent en effet dans la cellule de réaction avec non seulement une distribution d'états électroniques, mais aussi un excès d'énergie cinétique, deux éléments qui peuvent modifier et plus généralement augmenter leur réactivité avec le gaz considéré. L'établissement de profils cinétiques sur l'ICP-MS MC autorise ainsi seulement un accès à des constantes cinétiques relatives.

Le terme usuel de « dispositif de collision-réaction » caractérise les deux facettes des cellules qui équipent les ICP-MS utilisés dans ce travail de thèse. Alors que l'aspect collisionnel est privilégié dans le cas de l'ICP-MS MC, puisque la cellule est initialement utilisée pour focaliser les ions avant leur entrée dans le secteur magnétique, la cellule de l'ICP-MS Q, destinée principalement à la résolution d'interférences isobariques, est dimensionnée pour favoriser le caractère réactionnel.

Ainsi pour un même débit de gaz, la pression est nettement plus élevée dans la cellule de l'ICP-MS Q par rapport à celle de l'ICP-MS MC, avec un écart d'environ deux ordres de grandeur. Les ions y subissent un nombre plus élevé de collisions, permettant aux réactions exothermiques d'avoir lieu même si leur efficacité cinétique s'écarte de l'unité. En revanche, la densité plus faible du gaz dans le cas de l'Isoprobe permet de réduire la dispersion énergétique du faisceau d'ions, sans atteindre pour autant l'étape de dispersion collisionnelle et la baisse de sensibilité associée.

Il apparaît ainsi que le rôle premier des cellules des deux ICP-MS va déterminer leur mode d'utilisation future dans le cadre d'études sur la réactivité « ions-molécules ». La détermination de constantes cinétiques sur l'ICP-MS MC, à partir du modèle réalisé avec la technique ICP/SIFT-MS, semble envisageable. Ce n'est en revanche pas le cas de l'ICP-MS Q, pour lequel les valeurs élevées de pression dans la cellule constituent un handicap majeur.

6.2 Energie des ions

Les techniques mises au point pour l'étude des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse reposent sur la connaissance et le contrôle précis de l'énergie (cinétique et électronique) des ions lors de leurs interactions avec les molécules de gaz. Les états excités d'un ion n'ont a priori pas la même réactivité que son état fondamental et la composante cinétique de l'énergie peut participer au franchissement d'éventuelles barrières thermodynamique et/ou cinétique. Les ions sont ainsi thermalisés dans le cas de l'ICP/SIFT-MS, afin de pouvoir maîtriser complètement leur réactivité et accéder à des constantes cinétiques absolues, caractéristiques de leur état fondamental [18]. Les ions sont par ailleurs amenés à une énergie donnée sur le spectromètre à guide d'ions (GIB-MS) pour permettre la détermination d'énergies de liaison [24, 50].

Dans le cas d'un ICP-MS équipé d'une cellule de collision-réaction, l'état énergétique des ions à l'entrée de la zone de réaction est a priori moins bien maîtrisé. La formation de produits suivant des mécanismes réactionnels endothermiques, *i.e.* non prévus par les règles de la thermodynamique, est ainsi possible grâce à ces différents apports énergétiques.

La détermination et la quantification de l'influence des paramètres instrumentaux sur l'énergie des ions sont donc des prérequis à l'étude de la réactivité dans la cellule d'un ICP-MS. Il est important de

signaler qu'il faut néanmoins s'attendre à ce que le domaine d'énergie accessible ainsi que le contrôle de celle-ci soient plus limités sur un ICP-MS commercial, peu adapté à des études fondamentales, qu'avec les techniques instrumentales précédemment citées.

6.2.1 ICP-MS Q X7 (*Thermo Fisher Scientific*)

Une méthodologie expérimentale, basée sur des mesures de pertes d'énergie et mettant à profit le principe de discrimination par l'énergie cinétique (*c.f.* Chapitre 5), a permis, dans le cas de l'ICP-MS Quadripolaire X7, la détermination d'une dépendance explicite entre l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule et le potentiel V_H appliqué aux barreaux de l'hexapôle, similaire à la relation 5.6, explicitée au chapitre 5.²

6.2.1.1 Méthodologie employée : Mesure des pertes d'énergie des ions

Les ions de masse M_i entrent dans la cellule avec une énergie cinétique E_i déterminée par le potentiel d'accélération V_H , comme rapporté par Tanner *et al* [13, 106]. Lorsqu'un gaz y est injecté, ils perdent une part de leur énergie à chaque collision élastique qu'ils subissent. La quantité totale perdue lors de leur traversée de la cellule est d'autant plus importante que les collisions sont nombreuses, *i.e.* pour une densité de gaz élevée. Ces pertes d'énergie, ΔE , sont estimées en appliquant un filtre en énergie, $V_Q - V_H$,³ entre la cellule et l'analyseur quadripolaire, selon la méthode décrite au chapitre 5 dans le cadre du principe de discrimination de l'énergie cinétique, KED.

Dans cette étude, nous avons choisi le néon qui, de par son caractère inerte, assure des collisions élastiques avec les ions. Sa masse est par ailleurs suffisamment grande pour permettre une thermalisation complète du faisceau d'ions, sans toutefois provoquer une atténuation trop importante du signal suite à une trop grande dispersion des ions.

Lorsque aucun gaz n'est injecté dans la cellule, la barrière de potentiel, $V_Q - V_H$, permet d'exclure les ions de plus faible énergie. Pour une valeur de V_H donnée, le nombre d'ions déviés croît avec le potentiel V_Q , diminuant ainsi l'intensité du signal, puisque le filtre en énergie est augmenté. Le signal mesuré présente une évolution caractéristique lorsqu'il est tracé en fonction de V_Q (Figure 6.3).

Dans le cas d'une cellule pressurisée avec un gaz, à un débit donné, les ions perdent de leur énergie lors des collisions et une valeur plus faible de la différence de potentiel $V_Q - V_H$ suffit alors à en arrêter un maximum. Ainsi la comparaison des courbes obtenues avec et sans gaz dans la cellule donne accès à la perte d'énergie des ions associée au débit de gaz et pour la valeur du potentiel d'accélération V_H (0,5 mL.min⁻¹ de néon et $V_H = -8$ V dans le cas représenté sur la Figure 6.3).

L'énergie des ions peut en effet être définie comme la valeur du potentiel V_Q requis pour réduire l'intensité des ions d'un ordre de grandeur [74]. Pour un débit de gaz fixé, la quantité d'énergie perdue par les ions lors de leur traversée de la cellule est donc donnée par la différence entre les valeurs de V_Q obtenues pour les cas avec et sans gaz dans la cellule.

² $E_i = E_{source} + eV_P - eV_H$

³Pour rappel, V_H et V_Q correspondent respectivement aux potentiels appliqués à la cellule hexapolaire et au quadripôle.

Détermination de la perte d'énergie maximale. Pour une valeur de V_H fixée, la perte d'énergie mesurée augmente avec le débit de gaz et le nombre de collisions jusqu'à une valeur limite, où les courbes correspondant à différentes valeurs de débits se superposent. La Figure 6.3 illustre cette détermination de la perte maximale d'énergie, ΔE_{max} , sur l'exemple de l'ion $^{115}\text{In}^+$ pour une valeur de V_H fixée à -8 V. Les courbes associées aux débits de néon à 2,5 et 3 mL.min⁻¹ se confondent et traduisent le fait que la quantité d'énergie perdue par les ions est identique pour ces deux densités moléculaires de gaz dans la cellule. Les courbes obtenues pour des débits de gaz plus élevés se superposent elles aussi à celles-ci : les ions ont perdus toute l'énergie cinétique qu'ils possédaient à leur entrée dans la cellule. Ils sont thermalisés et cette mesure de la perte maximale d'énergie représente donc l'énergie cinétique des ions de masse M_i à leur entrée dans la cellule pour la valeur du potentiel V_H utilisée.

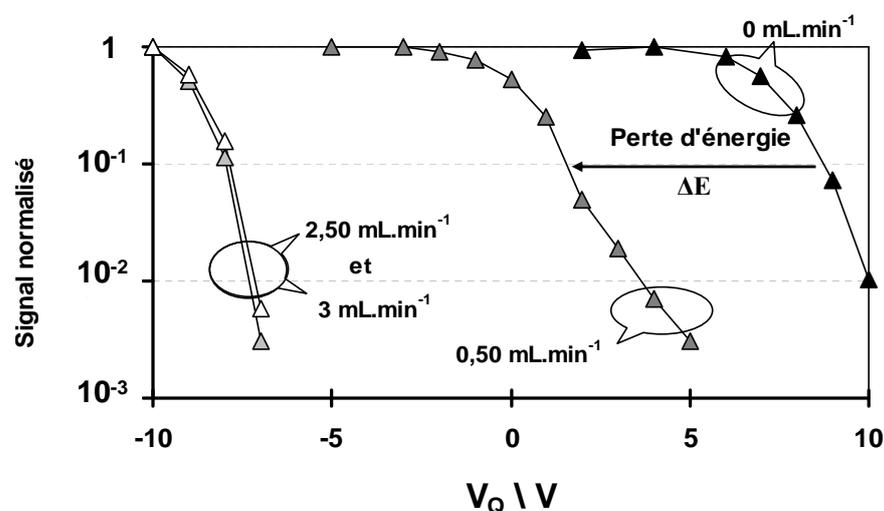


FIG. 6.3 – Pertes d'énergie, ΔE , mesurées sur l'ICP-MS Q X7, pour l'ion $^{115}\text{In}^+$ et un potentiel V_H fixé à -8 V. La perte maximale, ΔE_{max} , qui correspond à l'énergie E_i de l'ion $^{115}\text{In}^+$ à l'entrée de la cellule, est observée lorsque deux courbes se superposent (*c.f.* courbes associées aux débits de néon à 2,50 et 3 mL.min⁻¹). La puissance RF du plasma, le débit de nébulisation et la position axiale de la torche sont respectivement 1400 W, 0,85 L.min⁻¹ et 8 mm.

Conditions expérimentales. La détermination de ces pertes maximales d'énergie a été réalisée sur les deux versions de l'ICP-MS Q (*i.e.* l'X7 Série I nucléarisé et l'X7 Série II) pour différentes valeurs du potentiel V_H , afin de mettre en évidence la relation explicite liant V_H à l'énergie E_i . Différentes combinaisons de paramètres instrumentaux, présentés par la littérature comme ayant un rôle sur l'énergie des ions [109, 113, 114], ont été expérimentées afin de vérifier et de quantifier leur influence sur E_i pour le cas de l'ICP-MS X7.

La puissance RF du plasma, le débit du gaz de nébulisation, la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma et l'addition d'une contre-électrode (ou écran) sur la torche sont les paramètres concernés par l'étude (Tableau 6.2). La puissance incidente du plasma et le débit de nébulisation ont été fixés dans un premier temps aux valeurs classiques de fonctionnement, à savoir respectivement 1400 W et 0,85 L.min⁻¹. Les valeurs reportées dans le Tableau 6.2 pour la position axiale de la torche correspondent à la distance entre la spire Radio-Fréquence et le sommet du cône échantillonneur. Une représentation de ce paramètre est reportée sur la Figure 6.4.

Les données ont été collectées sur les deux instruments pour quatre éléments de masse différente (^{90}Zr , ^{115}In , ^{147}Sm , et ^{238}U), plusieurs valeurs du potentiel V_H et une cellule pressurisée à des débits de néon de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La perte maximale d'énergie recherchée est observée pour les débits à $2,5$ et $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le même protocole expérimental a également été appliqué pour la cellule non pressurisée. Dans le cas de l'ICP-MS nucléarisé, les valeurs -8V , -3V , $+2\text{V}$ et $+7\text{V}$ ont été prises en compte pour V_H . En ce qui concerne l'ICP-MS X7 Série II, non nucléarisé, une gamme de valeurs plus large a pu être choisie : -16V , -8V , $+2\text{V}$ et $+10\text{V}$.

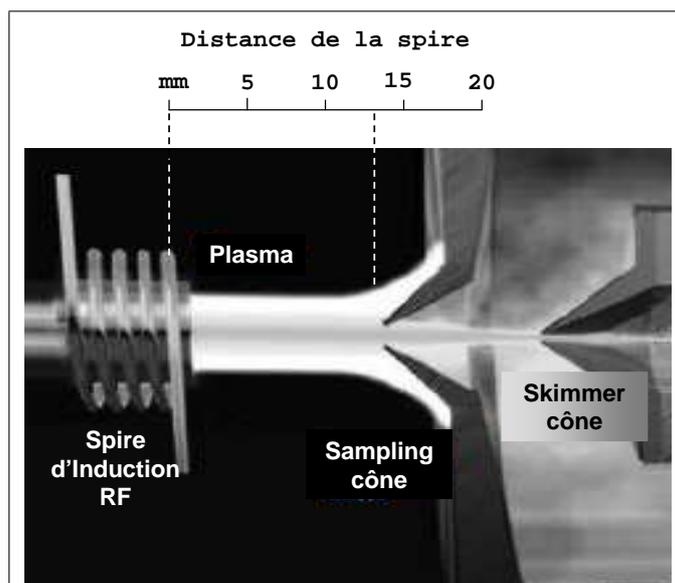


FIG. 6.4 – Distance « spire RF-cône échantillonneur », dont l'influence sur l'énergie des ions a été étudiée.

L'optimisation des paramètres d'optique ionique a été réalisée à chaque changement de la valeur du potentiel d'accélération V_H , afin de maximiser l'intensité du signal.

Les intensités des isotopes ^{90}Zr , ^{115}In , ^{147}Sm , et ^{238}U ont été mesurées afin de couvrir une large gamme de masse. Selon les configurations de fonctionnement choisies, les concentrations ont dû être adaptées pour que les intensités mesurées soient encore significatives une fois le filtre d'énergie appliqué. Cela a surtout été le cas lorsque la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma a été augmentée ou lorsque le débit du gaz de nébulisation a été modifié. Les concentrations utilisées pour chaque élément sont reportées dans le Tableau 6.2.

Aucun élément léger n'a été pris en compte dans cette étude, par manque de sensibilité chronique dès lors que le principe KED est utilisé avec une cellule pressurisée. La conjugaison des pertes de sensibilité dues à l'application du filtre en énergie et au phénomène de dispersion collisionnelle, par ailleurs accru pour les éléments de faible masse, conduit en effet à des intensités mesurées bien trop faibles pour être exploitées.

Configuration n°	Ecran	Puissance RF [W]	Débit de nébulisation [L.min ⁻¹]	Position torche [mm]	Concentration			
					Zr [ppb ≡ ng.mL ⁻¹]	In	Sm	U
1	Non	1400	0,85	8	10	5	10	5
2	Non	1200	0,85	8	10	5	10	5
<u>X7</u>	Non	1400	1	8	20	10	20	10
<u>Série I</u>	Non	1400	1	9,5	20	10	20	10
<u>nucléarisé</u>	Non	1400	1	10,5	100	15	100	15
6	Non	1400	1	12	200	20	200	25
7	Non	1400	1	13	200	20	200	25
<u>X7</u>	Non	1400	0,85	13	20	20	20	20
<u>Série II</u>	Oui	1400	0,85	13	20	20	20	20

TAB. 6.2 – Différentes configurations de fonctionnement et concentrations en élément Zr, In, Sm et U des solutions utilisées pour l'étude de l'influence de paramètres instrumentaux clés sur l'énergie des ions en entrée de la cellule de l'ICP-MS Q X7 (*Thermo Fisher Scientific*). Les valeurs reportées pour la position axiale de la torche correspondent à la distance « spire RF-cône échantillonneur » et témoignent de la zone d'échantillonnage des ions dans le plasma.

Nombre de collisions Afin d'évaluer, pour chaque débit de néon considéré, le nombre minimal de collisions N_{coll} que les ions subissent lors de leur traversée de la cellule, l'approximation mentionnée au paragraphe 5.2 est utilisée. A notre connaissance, aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour les sections efficaces des paires de collision formées par l'association d'un atome de néon avec un des quatre ions, Zr^+ , In^+ , Sm^+ , et U^+ , considérés dans cette étude. Leur libre parcours moyen λ dans la cellule de collision-réaction a malgré tout été estimé en considérant la section efficace de collision de deux atomes de néon dans le modèle des sphères dures : $\sigma_{Ne} = \pi d_{Ne}^2 = 2,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ($d_{Ne} = 2,8 \text{ \AA}$ est le diamètre de collision d'un atome de néon [92]). Les résultats obtenus pour les trois débits de néon utilisés sont reportés dans le Tableau 6.3 ci-après.

Débit Ne [mL.min ⁻¹]	N_v [cm ⁻³]	P [mTorr]	λ [cm]	N_{coll}
0,5	$2,2 \times 10^{14}$	6,9	1,3	10
2,5	$1,1 \times 10^{15}$	34,7	0,3	51
3	$1,3 \times 10^{15}$	41,7	0,2	61

TAB. 6.3 – Libre parcours moyen, λ , et nombre moyen de collisions, N_{coll} , subies par les ions lors de leur traversée de la cellule pour les trois débits de néon considéré dans l'étude. Les sections efficaces de collision des ions Zr^+ , In^+ , Sm^+ , et U^+ avec les atomes de néon ont été approximées par la section de collision de deux atomes de néon dans le modèle des sphères dures : $\sigma_{Ne} = \pi d_{Ne}^2 = 2,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ avec $d_{Ne} = 2,8 \text{ \AA}$ [92].

D'après ces valeurs, il apparaît que pour les deux débits maximum considérés dans le cadre des mesures de pertes d'énergie (2,5 et 3 mL.min⁻¹), les ions subissent entre 50 et 100 collisions avec les atomes de néon lors de leur traversée de la cellule. La thermalisation du faisceau d'ions peut donc être

considérée comme effective et complète. La perte maximale d'énergie ΔE_{max} peut ainsi être assimilée à l'énergie des ions à l'entrée de la cellule.

6.2.1.2 Résultats

Les mesures des pertes maximales d'énergie ΔE_{max} permettent de déduire, pour une combinaison donnée des paramètres instrumentaux, la relation type ci-après entre l'énergie cinétique E_i d'un ion de masse M_i à l'entrée de la cellule et le potentiel V_H :

$$E_i = \beta_i - \alpha e V_H \quad (6.3)$$

où e est la charge électrique élémentaire, α et β_i des paramètres caractéristiques des conditions opératoires utilisées (Tableau 6.2). β_i dépend par ailleurs également de la masse M_i de l'ion. Le Tableau 6.4 indique les paramètres α et β_i obtenus pour plusieurs combinaisons de paramètres instrumentaux utilisées.

Configuration n°	α	β_i [eV]				
		^{90}Zr	^{115}In	^{147}Sm	^{238}U	
<u>X7</u>	1	0,72	10,2	11,2	12	14,4
<u>Série I</u>						
<u>nucléarisé</u>	2	0,73	10,2	11	11,9	14,1
<u>X7</u>	8	0,93	10	10,6	11,4	12,9
<u>Série II</u>						
	9	0,83	6,9	7,4	7,9	9,3

TAB. 6.4 – Exemple de résultats obtenus pour les coefficients α et β_i à partir des mesures de pertes maximales d'énergie pour différentes configurations de fonctionnement (c.f. Tableau 6.2). Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$ et à $\pm 0,2$ pour β_i .

Cette dépendance de l'énergie cinétique des ions avec V_H est similaire à celle rapportée dans la littérature [13, 106] et déjà mentionnée au chapitre 5 (Equation 5.6), pour laquelle le coefficient α_{litt} prend la valeur 1. D'après les Equations 5.6 et 5.7, il apparaît que pour un ion donné, de masse M_i , le paramètre β_i s'exprime en fonction de la température cinétique du gaz T_0 et du potentiel du plasma V_P selon :

$$\beta_i = E_{source} + eV_P = \frac{M_i}{M_{Ar}} E_{Ar} + eV_P = \frac{M_i}{M_{Ar}} \left(\frac{5}{2} k_B T_0 \right) + eV_P \quad (6.4)$$

Le système d'équations obtenu en appliquant la relation 6.4 aux coefficients β_i déterminés pour les cas des quatre ions $^{90}\text{Zr}^+$, $^{115}\text{In}^+$, $^{147}\text{Sm}^+$, et $^{238}\text{U}^+$ permet de déterminer une valeur moyenne de T_0 et de V_P pour chaque combinaison de paramètres instrumentaux dont l'influence sur l'énergie des ions a été étudiée. Les résultats correspondants sont reportés dans le Tableau 6.5. Pour une combinaison donnée des paramètres instrumentaux, l'incertitude sur le coefficient α est par ailleurs calculée comme l'écart-type sur les quatre valeurs déterminées pour les isotopes, ^{90}Zr , ^{115}In , ^{147}Sm et ^{238}U .

	Configuration n°	α	T_0 [K]	V_P [V]
	1	0,72	5340 ± 190	$7,7 \pm 0,6$
	2	0,73	5150 ± 120	$7,7 \pm 0,3$
<u>X7</u>	3	0,73	4470 ± 210	$8,8 \pm 0,5$
<u>Série I</u>	4	0,73	4050 ± 325	$8,3 \pm 0,9$
<u>nucléarisé</u>	5	0,74	3980 ± 365	$8,6 \pm 1,0$
	6	0,72	3780 ± 430	$9,3 \pm 0,8$
	7	0,74	3290 ± 400	$8,9 \pm 0,7$
	8	0,93	3730 ± 115	$8,2 \pm 0,3$
<u>Série II</u>	9	0,83	2970 ± 80	$5,5 \pm 0,3$

TAB. 6.5 – Résultats obtenus à partir des mesures de pertes maximales d'énergie des ions $^{90}\text{Zr}^+$, $^{115}\text{In}^+$, $^{147}\text{Sm}^+$ et $^{238}\text{U}^+$ pour les différentes configurations de fonctionnement. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$.

Le point remarquable à l'ensemble des résultats obtenus concerne le coefficient α , pour lequel les valeurs déterminées ici diffèrent de celle annoncée dans la littérature ($\alpha_{litt} = 1$, *c.f.* Paragraphe 6.2). Lorsqu'on s'intéresse aux combinaisons de paramètres instrumentaux pour lesquelles la contre-électrode n'a pas été utilisée, l'écart à cette valeur théorique est assez important dans le cas de l'X7 Série I nucléarisé ($\alpha_I = 0,73 \pm 0,01$), mais diminue quand il s'agit de l'X7 Série II ($\alpha_{II} = 0,93 \pm 0,01$). Cette différence entre les valeurs expérimentales et théorique de α peut être interprétée comme un facteur instrumental caractéristique de l'ICP-MS Q X7, déterminé par l'optique ionique située avant la cellule.

Un autre facteur doit cependant être pris en compte pour expliquer l'écart entre α_I et α_{II} . Les modifications de l'interface, consécutives à la nucléarisation de l'X7 Série I, ont été envisagées dans un premier temps comme les causes éventuelles de cette différence de comportement. Cette hypothèse a cependant été très vite écartée, suite à une étude similaire réalisée sur un ICP-MS X7 Série I non nucléarisé et ayant conduit à un coefficient $\alpha_I^{nn} = 0,71 \pm 0,01$, cohérent avec les précédentes valeurs. L'unique modification entre les deux versions de l'ICP-MS X7, au niveau de l'optique ionique située en amont de la cellule de collision-réaction, vient de l'ajout sur le Série II d'une lentille π (pour **P**rotective **I**on **E**xtraction lens), destinée à modifier les lignes du champ d'extraction et assurer ainsi que la matière déposée sur le cône écréteur ne soit pas relarguée et focalisée dans le faisceau d'ions (Figure 6.5). Ceci permet finalement d'expliquer la différence observée entre les deux valeurs de α et met en évidence l'influence des lentilles électrostatiques situées entre l'interface et la cellule sur l'énergie des ions.

L'augmentation du potentiel V_H a pour conséquence de ralentir les ions lors de leur entrée dans la cellule (Figure 6.6), comme décrit dans de précédents travaux [111, 115]. Il apparaît par ailleurs sur la Figure 6.6 que l'énergie cinétique E_i est une fonction de la masse de l'ion. Les énergies accessibles sur l'ICP-MS Q X7 Série I sont ainsi comprises, selon la masse de l'ion, dans la gamme [2-3 ; 25 eV], comme prévu par la littérature [74, 116].

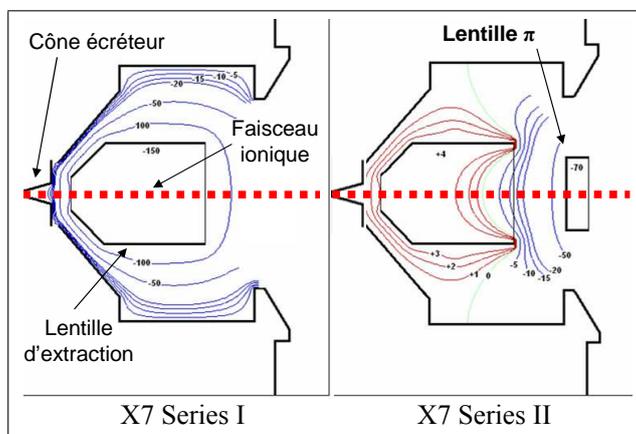


FIG. 6.5 – Modification de l'optique ionique située avant la cellule entre les deux versions de l'ICP-MS Q X7. La lentille d'extraction π a été ajoutée sur le Série II afin de limiter le relarguage dans le faisceau des ions déposés sur le cône écreteur. Les lignes de champ sont représentées pour illustrer les changements provoqués par lentille π (Figure Thermo-Fisher Scientific).

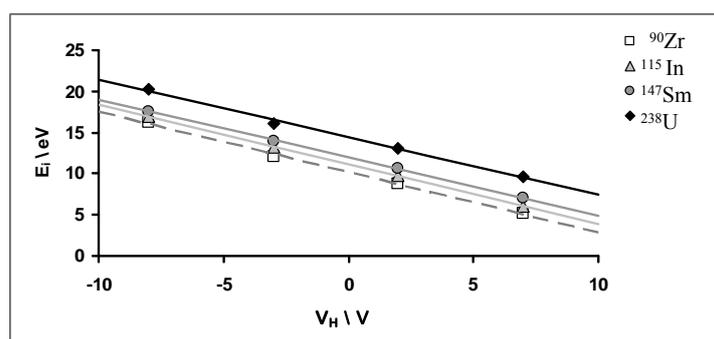


FIG. 6.6 – Dépendance de l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule avec le potentiel V_H appliqué aux barreaux de l'hexapôle. Les conditions opératoires correspondent ici à la combinaison n°1 des paramètres intrumetaux (c.f. Tableau 6.2).

Influence de la puissance RF. Les mesures des pertes maximales d'énergie ont été réalisées pour deux valeurs de la puissance Radio-Fréquence : 1400 W, la puissance de travail habituelle, et 1200 W. Il n'a pas été possible de mettre en place le même protocole expérimental basé sur la méthode KED pour des puissances RF inférieures. Les courbes obtenues n'ont en effet plus la forme caractéristique observée sur la Figure 6.3, dès lors que le plasma créé est moins robuste.

	Configuration n°	α	T_0 [K]	V_P [V]
	1	0,72	5340 ± 190	7,7 ± 0,6
	2	0,73	5150 ± 120	7,7 ± 0,3
<u>X7</u>	3	0,73	4470 ± 210	8,8 ± 0,5
<u>Série I</u>	4	0,73	4050 ± 325	8,3 ± 0,9
<u>nucléarisé</u>	5	0,74	3980 ± 365	8,6 ± 1,0
	6	0,72	3780 ± 430	9,3 ± 0,8
	7	0,74	3290 ± 400	8,9 ± 0,7
<u>X7</u>	8	0,93	3730 ± 115	8,2 ± 0,3
<u>Série II</u>	9	0,83	2970 ± 80	5,5 ± 0,3

TAB. 6.6 – Influence de la puissance Radio-Fréquence sur l'énergie des ions et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$.

Des études déjà publiées mentionnent que la température cinétique T_0 du plasma croît linéairement avec la puissance RF appliquée [109, 114, 117]. Les résultats obtenus ici confirment cette tendance. Il apparaît que la puissance Radio-Fréquence détermine l'énergie des ions de façon indirecte en agissant légèrement sur T_0 , comme prévu par la littérature. La température suit en effet les variations de la puissance RF (Tableau 6.6) : alors qu'une température de 5340 K est déterminée dans le cas de la puissance fixée à 1400 W (Configuration n°1), T_0 est évaluée à 5150 K pour la RF à 1200 W (Configuration n°2). Ces valeurs calculées sont en très bon accord avec les températures plasma attendues et l'écart observé est conforme à l'évolution prévue [73, 106, 109, 114, 118].

Le paramètre α et le potentiel plasma V_P , au contraire, ne semblent pas être affectés par cette légère modification de la puissance incidente [106]. Une valeur autour de 7,7 V est trouvée en ce qui concerne le potentiel V_P pour chaque configuration instrumentale. Là aussi cela est conforme aux données de la littérature, où V_P peut prendre une valeur entre 0 et 20 V [107–109, 116, 118–120].

La puissance Radio-Fréquence n'agit finalement que sur la température cinétique T_0 du plasma, la dépendance de T_0 étant d'autre part assez limitée. La modification de l'énergie E_i qui en découle, à travers celle du terme E_{source} de l'Equation 6.4, ne permet donc pas d'agir nettement sur l'énergie cinétique des ions à l'entrée de la cellule de collision. Cette remarque est cependant valable pour le cas, considéré ici, d'un plasma robuste, puisque la détermination des pertes maximales d'énergie n'a pas été possible pour une puissance RF inférieure à 1200 W.

Influence du débit de nébulisation. Le débit d'argon a été fixé dans un premier temps à $0,85 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Configuration n°1) et a ensuite été augmenté à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Configuration n°3). Des travaux antérieurs ont montré que l'augmentation de ce débit de nébulisation conduit à une diminution de la température du plasma [117, 118]. Olsen *et al.* ont d'ailleurs récemment estimée cette diminution entre 700 et 900 K pour une augmentation de $0,15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ du débit d'argon [114]. Le Tableau 6.7 met en relief les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de l'influence du débit de nébulisation.

	Configuration n°	α	T_0 [K]	V_P [V]
	1	0,72	5340 ± 190	$7,7 \pm 0,6$
	2	0,73	5150 ± 120	$7,7 \pm 0,3$
<u>X7</u>	3	0,73	4470 ± 210	$8,8 \pm 0,5$
<u>Série I</u>	4	0,73	4050 ± 325	$8,3 \pm 0,9$
<u>nucléarisé</u>	5	0,74	3980 ± 365	$8,6 \pm 1,0$
	6	0,72	3780 ± 430	$9,3 \pm 0,8$
	7	0,74	3290 ± 400	$8,9 \pm 0,7$
<u>X7</u>	8	0,93	3730 ± 115	$8,2 \pm 0,3$
<u>Série II</u>	9	0,83	2970 ± 80	$5,5 \pm 0,3$

TAB. 6.7 – Influence du débit de nébulisation sur l'énergie des ions et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$.

L'étude réalisée ici confirme cette observation puisque la température atteint une valeur calculée de 5340 K pour la configuration n°1 contre 4470 K lorsque le débit est fixé à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En ce qui concerne le potentiel plasma, V_P , il semble qu'il augmente très légèrement avec le débit d'argon de nébulisation. Cette légère augmentation a d'ailleurs déjà été observée [114, 119, 120].

Enfin comme cela était déjà le cas lors de l'examen de l'influence de la puissance RF, le paramètre α garde une valeur similaire ($0,72 \pm 0,01$) pour les deux configurations de fonctionnement.

Comme cela était déjà le cas avec la puissance RF du plasma, la modification du débit de nébulisation ne permet pas d'agir de façon flagrante sur l'énergie des ions à l'entrée de la cellule de collision-réaction. La température cinétique T_0 du plasma diminue effectivement avec l'augmentation du débit de l'argon de nébulisation, mais cela conduit seulement à une variation de l'ordre de 1 eV du terme E_{source} , relatif à l'énergie gagnée par les ions lors de l'expansion supersonique du plasma.

Influence de la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma. Afin de contrôler une plus large plage de températures, la région du plasma d'où les ions sont extraits est cruciale. Le plasma est en effet constitué de plusieurs zones ayant des températures différentes ; la modification de la position axiale de la torche et donc de la profondeur d'extraction des ions permet ainsi d'accéder à celles-ci. L'étude a concerné ici cinq positions de la torche (configurations de fonctionnement n° 3 à 7), afin de déterminer des variations éventuelles sur l'énergie des ions et sur les paramètres relatifs au plasma.

	Configuration n°	α	T_0 [K]	V_P [V]
	1	0,72	5340 ± 190	7,7 ± 0,6
	2	0,73	5150 ± 120	7,7 ± 0,3
<u>X7</u>	3	0,73	4470 ± 210	8,8 ± 0,5
<u>Série I</u>	4	0,73	4050 ± 325	8,3 ± 0,9
<u>nucléarisé</u>	5	0,74	3980 ± 365	8,6 ± 1,0
	6	0,72	3780 ± 430	9,3 ± 0,8
	7	0,74	3290 ± 400	8,9 ± 0,7
<u>X7</u>	8	0,93	3730 ± 115	8,2 ± 0,3
<u>Série II</u>	9	0,83	2970 ± 80	5,5 ± 0,3

TAB. 6.8 – Influence de la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma sur l'énergie des ces derniers et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$.

La relation entre la profondeur d'échantillonnage et la température cinétique du plasma est complexe, puisqu'elle est fortement couplée au débit du gaz de nébulisation. Différentes évolutions de T_0 avec la position axiale de la torche peuvent ainsi être observées [117]. A des débits élevés du gaz de nébulisation, une augmentation de la profondeur d'échantillonnage peut conduire à celle de la température cinétique du plasma. Le débit de nébulisation fixé ici est assez faible et il apparaît qu'à cette valeur les mesures réalisées mettent en évidence une nette diminution de la température T_0 lorsque la torche est reculée, *i.e.* lorsque la distance axiale « spire RF-cône échantillonneur » est augmentée (Tableau 6.8).

La température suit une décroissance quasi-linéaire d'environ 250 K pour chaque mm supplémentaire sur la plage de valeurs considérées, [8-13 mm]. Celle-ci reste cependant assez faible et le comportement mentionné ici n'est sans doute plus valable pour des profondeurs d'échantillonnage supérieures à la position extrême testée. Aucune mesure n'a permis de vérifier cela, du fait des baisses de sensibilité rencontrées lors de l'application de la méthode KED pour la cellule pressurisée avec le néon. Les ions peuvent donc être extraits de zones du plasma, qui diffèrent en température de plus de 1200 K, en positionnant la torche à 8 ou 13 mm du cône échantillonneur (Figure 6.7).

Encore une fois le coefficient multiplicatif de V_H dans la relation 6.3 est identique pour les cinq configurations utilisées ($\alpha = 0,73 \pm 0,01$) et reste indépendant des paramètres instrumentaux. Cette observation semble confirmer qu'il est déterminé essentiellement par la configuration même de l'optique ionique, comme cela a été remarqué précédemment suite à l'addition de la lentille π sur l'X7 Série II.

Le potentiel V_P garde une valeur quasi constante pour les cinq positions de la torche considérées, une fois l'incertitude sur les valeurs prises en compte. La valeur moyenne obtenue ($\bar{V}_P = 8,8 \pm 0,4$ V) est légèrement supérieure au potentiel plasma calculé pour la configuration n°1, sans doute à cause de l'augmentation du débit du gaz de nébulisation [120].

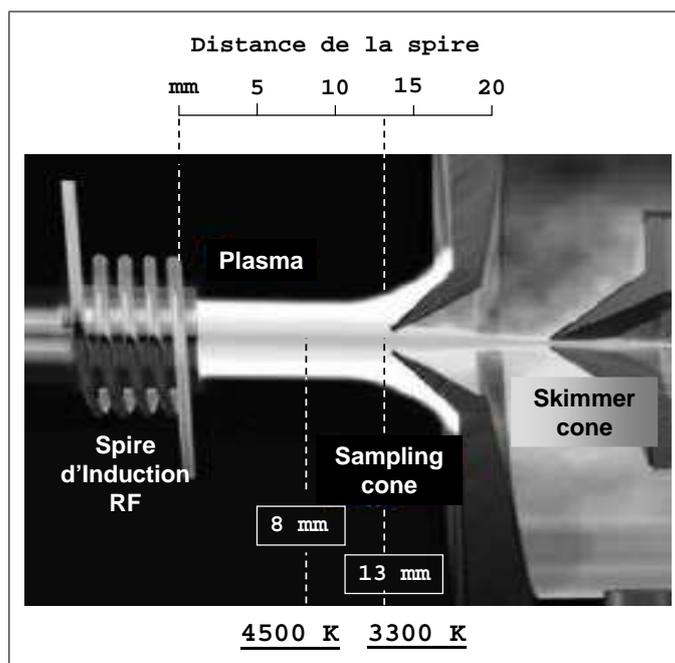


FIG. 6.7 – Zones du plasma pour lesquelles des températures ont été évaluées. Les combinaisons de paramètres instrumentaux n°3 à 7 sont concernées (c.f. Tableau 6.2). Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles que celles attendues (≈ 5000 K) à cause de la valeur fixée pour le débit de nébulisation ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

La modification de la profondeur d'extraction des ions dans le plasma donne, de la même manière que celle du débit de nébulisation, la possibilité de pouvoir accéder à des zones du plasma à différentes températures. Ceci ne permet cependant pas de faire varier l'énergie cinétique des ions de façon déterminante. Ce résultat est par ailleurs cohérent avec le couplage qui existe entre ces deux paramètres instrumentaux.

Influence de la contre-électrode. L'étude de l'addition d'une contre-électrode sur la torche constitue la dernière étape de ce travail. Comme décrit au chapitre 4, le rôle de l'écran est de minimiser le potentiel du plasma, afin d'éviter des décharges secondaires et d'obtenir ainsi des ions de plus faible énergie cinétique et avec une distribution énergétique plus resserrée [74, 75].

Suite aux mesures de pertes d'énergie réalisées sur l'ICP-MS X7 Série II, avec et sans écran (Configurations de fonctionnement n° 8 et 9), cette tendance a été confirmée et il a été possible de donner une valeur chiffrée à la diminution de V_P (Tableau 6.9). Alors que conformément aux cas précédents, V_H est évalué à 8,2 V dans la configuration n°8, le potentiel plasma chute à 5,5 V lorsque la contre-électrode est sur la torche. L'énergie des ions est alors diminuée de presque 3 eV d'après les relations 6.3 et 6.4. La variation observée pour V_P est cependant moins importante qu'attendue.

Contrairement aux autres paramètres, l'influence de la mise en place de la contre-électrode ne s'arrête pas à la modification de V_P . La température T_0 diminue, comme cela a été montré dans des travaux antérieurs [73], passant de 3730 K à 2970 K et le coefficient α passe de 0,93 à 0,83. Cette diminution de T_0 avec la contre-électrode est un phénomène connu, responsable par exemple de l'augmentation du taux d'oxyde formé [76]. Aucune explication n'a cependant pu être proposée jusqu'à présent pour interpréter la diminution du coefficient α . La contre-électrode semble interférer avec l'action de l'optique ionique d'une façon encore non déterminée.

Configuration n°	α	T_0 [K]	V_P [V]	
1	0,72	5340 ± 190	7,7 ± 0,6	
2	0,73	5150 ± 120	7,7 ± 0,3	
<u>X7</u>	3	0,73	4470 ± 210	8,8 ± 0,5
<u>Série I</u>	4	0,73	4050 ± 325	8,3 ± 0,9
<u>nucléarisé</u>	5	0,74	3980 ± 365	8,6 ± 1,0
	6	0,72	3780 ± 430	9,3 ± 0,8
	7	0,74	3290 ± 400	8,9 ± 0,7
<u>X7</u>	8	0,93	3730 ± 115	8,2 ± 0,3
<u>Série II</u>	9	0,83	2970 ± 80	5,5 ± 0,3

TAB. 6.9 – Influence de la contre-électrode sur l'énergie des ions et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$.

Il est par ailleurs intéressant de remarquer que les températures calculées ici sont assez basses. La torche est en effet dans une position reculée, à 13 mm du cône échantillonneur, comme dans la configuration n°7 (c.f. Tableau 6.2). La valeur obtenue pour T_0 lorsque l'écran n'est pas mis en place est d'ailleurs conforme à celle déterminée pour la configuration n°7, une fois les incertitudes respectives prises en compte. Celles-ci sont assez élevées pour les configurations 4, 5, 6 et 7, car le fait de reculer la torche a pour conséquence d'engendrer des instabilités sur le signal mesuré.

Il est établi que la zone de densité maximale d'un ion dans le plasma doit être positionnée près du cône échantillonneur pour permettre une transmission optimale de ces derniers [121]. La présence de la contre-électrode semble déplacer cette zone près de l'injecteur de la torche [76], provoquant ainsi l'extraction des ions à partir d'une zone plus froide du plasma. Une ré-optimisation des paramètres expérimentaux, couplée à un rapprochement de la torche, sont donc nécessaires pour extraire à nouveau les ions de la zone de densité maximale, de température cinétique plus élevée.

La mise en place de l'écran sur la torche peut donc être envisagé, au même titre que la modification de la profondeur d'extraction dans le but de diminuer la température de la région du plasma d'où sont extraits les ions. La combinaison de ces deux facteurs (Cas de la configuration n° 9) permet d'accéder à des régions du plasma encore plus froides. Cette modification de la température cinétique du plasma n'a cependant qu'une influence limitée sur l'énergie des ions. Une différence de 2000 K n'entraîne en effet qu'un changement de 1 à 2 eV du terme E_{source} selon l'ion considéré.

Au travers de cette étude il apparaît que l'énergie cinétique des ions à l'entrée de la cellule est totalement contrôlée par le potentiel V_H appliqué aux barreaux de l'hexapôle. La dépendance de l'énergie cinétique s'exprime alors selon une relation linéaire, dans laquelle interviennent également le potentiel V_P et la température cinétique T_0 du plasma.

En fonction de la masse de l'ion, des énergies comprises entre quelques eV et 25 eV sont accessibles sur l'ICP-MS X7 Série I, tandis que cette plage est légèrement plus large dans le cas de l'X7 Série II (jusqu'à 30 eV). Le potentiel V_H peut en effet prendre des valeurs supérieures sur cet instrument (c.f. Chapitre 5).

Parmi les paramètres dont l'influence a été étudiée, seule la mise en place d'une contre-électrode sur la torche conduit à un changement sensible de l'énergie à partir de la diminution du potentiel V_P (≈ 3 eV). La modification du débit de nébulisation et de la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma permet seulement d'accéder à des régions plus froides de celui-ci. Les conséquences sur l'énergie cinétiques des ions restent très minimes, avec des variations observées de l'ordre de l'eV.

6.2.2 ICP-MS MC Isoprobe (VG Instruments)

De la même façon que pour l'ICP-MS Q, la source ICP de l'Isoprobe génère des ions dispersés en énergie, cette dernière étant régie par les paramètres du plasma, à savoir la puissance RF, le débit de nébulisation et la profondeur d'échantillonnage. La présence de la cellule de collision permet d'ailleurs de réduire cette distribution d'énergie à quelques eV, au lieu de la vingtaine lors de l'extraction des ions du plasma [110], au même titre que la présence de la contre-électrode sur la torche.

Le protocole utilisé sur l'ICP-MS X7 pour déterminer les pertes d'énergie n'est cependant pas applicable à l'Isoprobe de par la conception différente de l'appareil. L'absence du quadripôle, remplacé ici par un secteur magnétique, empêche en effet l'application de la barrière de potentiel nécessaire à l'utilisation du principe de discrimination par l'énergie cinétique.

Aucune information n'est donc disponible quant à l'énergie des ions à l'entrée de la cellule de l'ICP-MS MC. On peut cependant considérer comme réaliste la plage de valeurs [2-3 ; 25 eV], similaire à celle déterminée pour l'ICP-MS Q X7.

Dans le cas de l'ICP-MS X7, l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule peut être modifiée par l'intermédiaire du potentiel V_H appliqué au barreaux de l'hexapôle, selon la relation linéaire déterminée dans ce travail, $E_i = \beta_i - \alpha eV_H$, où α et β_i dépendent des conditions opératoires utilisées et de la masse de l'ion. Il apparaît en revanche qu'aucun suivi du contrôle de l'énergie des ions n'est possible sur l'ICP-MS MC Isoprobe.

Cette étude a permis de confirmer, sur l'X7, les résultats de la littérature concernant l'influence de différents paramètres sur l'énergie des ions, la température cinétique et le potentiel du plasma. La diminution du potentiel V_P , suite à la mise en place d'une contre-électrode en platine sur la torche, a pu être évaluée à 3 V et a montré qu'après la variation du potentiel V_H , c'est la méthode la plus efficace pour modifier l'énergie des ions.

Comme évoqué précédemment, le fait que ces deux appareils soient des instruments commerciaux, limite nettement le contrôle de l'énergie des ions, alors qu'il s'agit d'un élément déterminant pour leur réactivité. Cependant, même si la plage de valeurs accessible couvre seulement 20 eV et reste donc assez limitée, la possibilité d'accéder sur l'X7 à la relation entre l'énergie des ions et le potentiel V_H peut s'avérer intéressante pour l'étude de la réactivité des ions. La formation d'espèces suivant des processus endothermiques peut ainsi être étudiée par exemple.

6.3 Conclusion sur les paramètres influençant la réactivité dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS

Les deux ICP-MS considérés dans ce travail sont complémentaires et présentent chacun des points positifs, en ce qui concerne leur utilisation dans le cadre d'études de la réactivité « ions-molécules » en phase gazeuse.

Le dimensionnement de la cellule de l'Isoprobe, pour favoriser la thermalisation du faisceau d'ions nécessaire à son fonctionnement, conduit à des valeurs de pression assez faibles (autour de 0,1 mTorr), compatibles avec la détermination de constantes cinétiques de réaction selon la méthodologie développée sur ICP/SIFT-MS. Ces conditions de pression conduisent à un nombre de collisions N_{coll} proche du régime monocollisionnel nécessaire à ce type d'étude.

L'état électronique des ions et leur énergie cinétique dans la zone de réaction ne peuvent en revanche pas être contrôlés, alors que ces deux facteurs sont susceptibles d'influencer de manière significative leur réactivité. Il s'agit a priori de la différence principale entre l'ICP-MS MC et la technique ICP/SIFT-MS, où les ions sont thermalisés par un gaz tampon avant leur entrée dans la zone de réaction.

A l'inverse, l'énergie cinétique E_i des ions dans la cellule de l'ICP-MS Q X7 est contrôlée principalement par la valeur du potentiel V_H , appliqué à l'hexapôle. Une relation entre ces deux quantités a été déterminée et il est ainsi possible de connaître la contribution de l'énergie cinétique des ions à la réactivité observée. La plage de valeurs accessible couvre une vingtaine d'eV selon la masse de l'ion.

Pour un même débit de gaz, la pression dans la cellule de l'ICP-MS Q X7 est supérieure d'environ deux ordres de grandeur à celle de l'Isoprobe. Les collisions y sont ainsi largement plus nombreuses (autour de quelques dizaines). Les réactions exothermiques d'un ion M^+ avec un gaz donné ont ainsi lieu instantanément dès les faibles débits de gaz, quelle que soit leurs efficacités cinétiques k_r/k_c (c.f. Chapitre 1). Cela constitue un avantage dans le cadre de la résolution d'interférence, puisque la recherche d'un gaz adapté à un couple d'interférents donné peut se faire uniquement sur la base de considérations thermodynamiques. La densité de gaz dans la cellule de l'X7 est cependant trop élevée pour envisager d'éventuelles applications à l'étude des réactions « ions-molécules ».

D'après ces différents résultats concernant les paramètres qui influent sur la réactivité dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS, il apparaît que l'Isoprobe est plus adapté que l'X7 à l'étude des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse.

La détermination de constantes cinétiques de réaction semble envisageable avec l'Isoprobe, selon l'approche développée sur ICP/SIFT-MS et présentée au chapitre 1. Cette méthodologie a d'ailleurs été appliquée dans la suite de ce travail à l'étude de la cinétique de réaction de l'ammoniac avec différents ions lanthanides, dont la mesure est cruciale dans le monde du nucléaire.

La solution pour s'affranchir du problème de pression trop élevée rencontrée dans la cellule de l'ICP-MS Q X7 et ainsi pouvoir utiliser cet appareil dans le cadre d'études de la réactivité « ions-molécules » serait d'injecter le gaz dans des débits encore plus faibles que ceux actuellement utilisés. Alors que le plus petit débit accessible avec le débit-mètre actuel est de l'ordre de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, il faudrait pouvoir le diminuer d'un facteur proche de 100 afin d'atteindre un régime monocollisionnel. A notre connaissance, aucun débit-mètre ne permet cependant de réaliser cette performance. La seule alternative

est donc de travailler avec un gaz réactif dilué dans un gaz inerte, idéalement l'hélium, puisque sa faible masse limite les pertes de sensibilité par dispersion collisionnelle du faisceau d'ions. Ceci a été utilisé lors de l'étude des réactions entre les ions lanthanides et l'ammoniac, abordées dans le chapitre 8 ci-après.

De par ces différences entre les cellules des deux ICP-MS, la comparaison des réactivités observées dans les deux cas peut par ailleurs s'avérer intéressante pour mettre en évidence l'influence de la pression du gaz et du nombre de collisions qui en découle sur les espèces formées.

Chapitre 7

Etude de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$

Dans le cadre des études sur l'évolution à long terme du combustible irradié, il est nécessaire d'établir l'inventaire des différents radioéléments présents. Les teneurs de plusieurs radioisotopes très pénalisants pour l'environnement (^{79}Se , ^{90}Sr , ^{93}Zr , ^{107}Pd , ^{126}Sn ,...) sont ainsi évaluées, pour une durée d'irradiation donnée, à partir de l'application du code d'évolution CESAR (Code d'Evolution Simplifié Appliqué au Retraitement), développé pour AREVA [122]. La détermination expérimentale précise des abondances de ces isotopes présents dans les solutions de combustible irradié est néanmoins nécessaire afin d'ajuster et/ou valider les prévisions de l'algorithme. Notre laboratoire a en charge cette étape de validation.

7.1 La mesure du Sr^{90}

La mesure du strontium radioactif est par ailleurs cruciale de par son fort impact dans les secteurs de la santé et de l'environnement. Il présente en effet un comportement biochimique similaire à celui du calcium, ce qui lui permet de participer au métabolisme des plantes et également de se fixer facilement dans les os, provoquant ainsi cancers et leucémies [85].

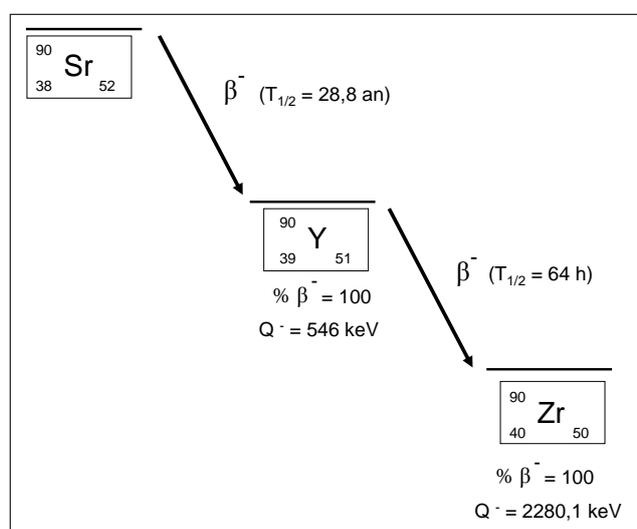


FIG. 7.1 – Schéma de désintégration radioactive de ^{90}Sr .

La présence de l'isotope ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,8$ années) dans le combustible irradié est directement liée à la fission de l'uranium et du plutonium. Il est par ailleurs l'un des contributeurs majeurs de leur activité β . Sa désintégration conduit à la formation du radioisotope ^{90}Y ($T_{1/2} = 64$ h), lui aussi puissant émetteur β , qui se désintègre à son tour en zirconium stable, ^{90}Zr (Figure 7.1).

Diverses approches sont envisagées dans la littérature pour réaliser la mesure de ^{90}Sr , dont notamment les techniques de comptage, qui tirent parti de son caractère radioactif. Cette problématique est par ailleurs également abordée au travers d'un large éventail de méthodes de spectrométrie de masse.

7.1.1 Mesure de l'émission β du strontium-90

Les techniques analytiques de radiochimie sont classiquement utilisées pour la détermination de ^{90}Sr et peuvent atteindre des limites de détection de l'ordre de $0,02 \text{ pg.L}^{-1}$ ($0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$), après préconcentration de l'échantillon [123]. Ces méthodes représentent cependant un défi analytique, du fait des interférences causées par les autres espèces émettrices β présentes dans les échantillons, et notamment son propre isotope fils, ^{90}Y . Un comptage précis requiert, par conséquent, l'isolation du ^{90}Sr des autres émetteurs β , suivie de la décroissance de ^{90}Y jusqu'à ce que l'équilibre séculaire soit atteint (≈ 15 jours). Un temps de comptage suffisamment long (plusieurs heures) est d'autre part nécessaire pour minimiser l'incertitude de la mesure [124]. La détermination radiométrique de ^{90}Sr est donc assujettie à ce temps d'analyse extrêmement long, de l'ordre de plusieurs semaines.

Dans le cadre d'un suivi environnemental, où le nombre d'échantillons peut être important, ou dans le cas d'un incident nucléaire, où la rapidité des mesures est un élément crucial, le choix d'une méthode plus rapide, efficace et reproductible s'avère nécessaire.

Lors de l'analyse de combustibles irradiés, la mesure de l'abondance relative de ^{90}Sr par rapport aux autres isotopes du strontium et à l'isotope ^{238}U de l'uranium doit également être réalisée, en plus de celle de sa concentration, et ceci avec une incertitude la plus faible possible, puisque les résultats sont appliqués à la validation de l'algorithme CESAR.

7.1.2 Mesure par spectrométrie de masse

Les techniques de spectrométrie de masse, même si elles ne permettent pas d'atteindre des limites de détection aussi basses qu'une détermination par comptage β , permettent en revanche une mesure plus rapide de ^{90}Sr et des autres isotopes d'intérêt avec de très bonnes incertitudes, et ce sans attendre la décroissance de ^{90}Y . Certains problèmes se posent néanmoins.

Dans le cas des échantillons environnementaux, les concentrations parfois élevées de strontium naturel (^{88}Sr stable) nécessitent de tenir compte de la participation du pied de pic du ^{88}Sr dans le signal de ^{90}Sr . Les possibilités de préconcentration sont ainsi limitées pour les mesures d'ultra-traces de ^{90}Sr [124].

Cette approche par spectrométrie de masse doit par ailleurs faire face, au même titre que les méthodes de comptage, à d'éventuelles interférences, avec la présence dans les échantillons à analyser de ^{90}Y et ^{90}Zr . La présence de ^{90}Y est négligeable dans les échantillons de combustible, avec une participation à hauteur de seulement 0,02 % du signal total [125]. Le zirconium est en revanche un composant des gaines dans l'industrie nucléaire. Les proportions de ^{90}Zr sont ainsi importantes dans les échantillons que notre laboratoire a à traiter, d'autant plus que cet isotope est également directement issu de la désintégration de ^{90}Y . Il participe ainsi à environ 20 % à l'intensité totale mesurée au rapport $m/z = 90$.

Diverses alternatives à ce problème ont été proposées dans la littérature pour supprimer complètement l'isotope stable du zirconium à la masse 90 et permettre la mesure du ^{90}Sr .

L'utilisation d'une étape de séparation en amont de la mesure par TIMS ou ICP-MS est la méthode la plus répandue ; une fraction monoélémentaire du strontium peut ainsi être isolée. Les techniques couramment utilisées, comme la précipitation, l'échange d'ions [126] ou l'extraction par solvant [127, 128], ne sont cependant pas considérées comme totalement sélectives et nécessitent par ailleurs de grandes quantités de résine, de solvant et beaucoup de temps. Le choix de la chromatographie liquide a été fait dans le laboratoire car elle permet d'être compatible avec les analyses par TIMS [125].

Lorsque les échantillons manipulés sont radioactifs, toutes ces méthodes de séparation se heurtent cependant aux inconvénients caractéristiques qui les accompagnent dans le monde du nucléaire (*c.f.* Paragraphe 4.2). Ceci est à l'origine du développement de méthodes alternatives.

Les spectromètres de masse à double focalisation (ICP-SFMS) sont des instruments qui autorisent dans certains cas une analyse directe [129, 130] et contribuent ainsi à diminuer l'irradiation des opérateurs. Leur haute résolution permet souvent de distinguer des ions, dont la différence de masse est très faible, comme dans le cas de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ (masse de $^{90}\text{Zr} = 89,9047$ u et masse de $^{90}\text{Sr} = 89,9077$ u) [85, 87]. La résolution nécessaire dans ce cas ($m/\Delta m \approx 30\,000$) est cependant encore au-delà des possibilités techniques actuelles, et nécessite le choix d'autres approches.

L'utilisation du plasma froid a été étudiée pour tirer parti de l'écart entre les potentiels d'ionisation des deux éléments interférents [85]. Cette différence n'est pas assez significative dans le cas de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ ($\text{PI}(\text{Zr}) = 6,634$ eV et $\text{PI}(\text{Sr}) = 5,695$ eV) pour que cette méthode puisse être efficacement appliquée. Les conditions de plasma correspondantes présentent d'autre part l'inconvénient d'augmenter la formation d'ions polyatomiques dérivés des éléments présents dans la matrice et sont à l'origine d'une forte dépendance de la sensibilité à la matrice de l'échantillon [86].

Le potentiel des dispositifs de collision-réaction présente une très bonne alternative à ces diverses méthodes. Eiden *et al.* ont en effet mis en évidence la possibilité d'utiliser O_2 pour la résolution directe de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ dans la cellule d'un ICP-MS [14]. De nombreuses études se sont intéressées depuis aux réactions de transfert d'atome O et ont montré l'efficacité de la réaction du cation Zr^+ avec O_2 [29, 131, 132], à l'origine du déplacement du zirconium de la masse 90.

Parmi les différentes méthodes envisagées dans la littérature pour la mesure du strontium radioactif, l'utilisation de la spectrométrie de masse ICP, équipée d'une chambre de réaction, apparaît comme le choix le mieux adapté à la problématique rencontrée. La suppression de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ est atteinte grâce à l'utilisation d' O_2 dans la cellule de collision-réaction.

Le comportement des cations Zr^+ et Sr^+ lors de l'ajout d' O_2 dans la cellule de l'ICP-MS Q X7 a ainsi été examiné, afin de caractériser les espèces qui se forment et déterminer la validité des données de la littérature concernant les conditions de fonctionnement de cette cellule.

7.2 Utilisation d' O_2 dans la cellule de l'ICP-MS Q X7

L'intensité des signaux des ions monoatomiques Sr^+ et Zr^+ a été mesurée pour différents débits d' O_2 injecté dans la cellule de l'ICP-MS X7. Les intensités des divers oxydes susceptibles de se former (MO^+ , MO_2^+ et MO_3^+) ont été également enregistrées (Figure 7.2).

Les mesures ont été réalisées à chaque fois sur l'isotope naturel le plus abondant, à savoir ^{88}Sr (82,58 %) et ^{90}Zr (51,45 %), pour des solutions monoélémentaires à 40 ppb en élément total.

Le gaz utilisé a une pureté de 99,9999 %, afin d'éviter d'éventuelles réactions secondaires. Les débits considérés sont dans la plage [0-0,6 mL.min⁻¹], pour laquelle la valeur haute à 0,6 mL.min⁻¹ conduit à une pression dans la cellule voisine de 10 mTorr. Le nombre de collisions minimal correspondant, N_{coll} , est évalué à une dizaine d'après les résultats du chapitre précédent.

Les paramètres instrumentaux ont été ajustés pour obtenir une sensibilité maximale sur l'ion le plus abondant en présence d'O₂ (respectivement Sr⁺ et ZrO⁺). Les paramètres liés au plasma ont été fixés à leurs valeurs habituelles : RF = 1400 W, débit de nébulisation = 0,85 mL.min⁻¹, et torche non-écrantée, positionnée en butée du cône d'échantillonnage. Le potentiel V_H a été fixé à +5 V.

7.2.1 Réactivité observée

Le signal relatif à l'ion Zr⁺ diminue très rapidement (Figure 7.2). Les oxydes ZrO⁺ et ZrO₂⁺ se forment dans un premier temps simultanément, ce qui laisse envisager pour ZrO₂⁺ une formation directe à partir de l'ion Zr⁺ suite à la fixation d'O₂. Moins de 5 % du zirconium total se trouve encore présent sous sa forme libre dès 0,1 mL.min⁻¹ d'O₂. L'espèce ZrO⁺ est alors largement majoritaire : elle stabilise plus de 85 % de l'élément. Le maximum de dioxyde ZrO₂⁺ est par ailleurs observé à 0,1 mL.min⁻¹ d'O₂ et représente alors 10 % du zirconium total. Quand le débit de gaz augmente, la proportion de ZrO₂⁺ diminue au profit d'une nouvelle espèce, ZrO₃⁺.

Le cation Sr⁺ ne réagit quasiment pas avec O₂ et plus de 95 % du strontium total se trouve encore sous cette forme atomique à 0,6 mL.min⁻¹. Les deux oxydes, SrO⁺ et SrO₂⁺, ne représentent, cumulés, jamais plus de 5 % du strontium total sur la gamme de débits considérée.

Cette différence de réactivité manifeste, observée dans la cellule de l'X7 pour ces deux éléments, est cohérente avec les résultats de travaux antérieurs [14, 29, 131, 132] et justifie l'utilisation de O₂ pour la résolution directe de l'interférence isobarique $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$. Ces références ne donnent cependant aucune information concernant les valeurs de pression partielle d'O₂ utilisées. Les conditions expérimentales de notre étude peuvent ainsi différer légèrement.

Il faut tout de même noter que la réactivité du zirconium avec O₂ est tellement efficace (*c.f.* $k_r = 5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [29]), qu'une concentration relativement élevée de l'élément (40 ppb) a dû être utilisée pour mettre en évidence une diminution progressive de l'intensité de l'ion Zr⁺. Les concentrations habituellement rencontrées lors des mesures sur l'ICP-MS Q X7 sont en effet de l'ordre de quelques ppb et permettent d'obtenir un signal, dont l'intensité est comprise entre 10⁵ et 10⁶ cps/s. Pour une telle concentration en zirconium, la pression élevée existant dans la cellule de l'X7 et le nombre important de collisions qui s'y produisent conduisent à une disparition totale du cation Zr⁺ dès 0,03 mL.min⁻¹ d'O₂ (première valeur accessible du débit). L'étude de la cinétique des réactions impliquées dans la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ serait impossible à réaliser sur l'ICP-MS X7 pour de telles concentrations, et l'utilisation de valeurs plus élevées réduirait considérablement la durée de vie du détecteur.

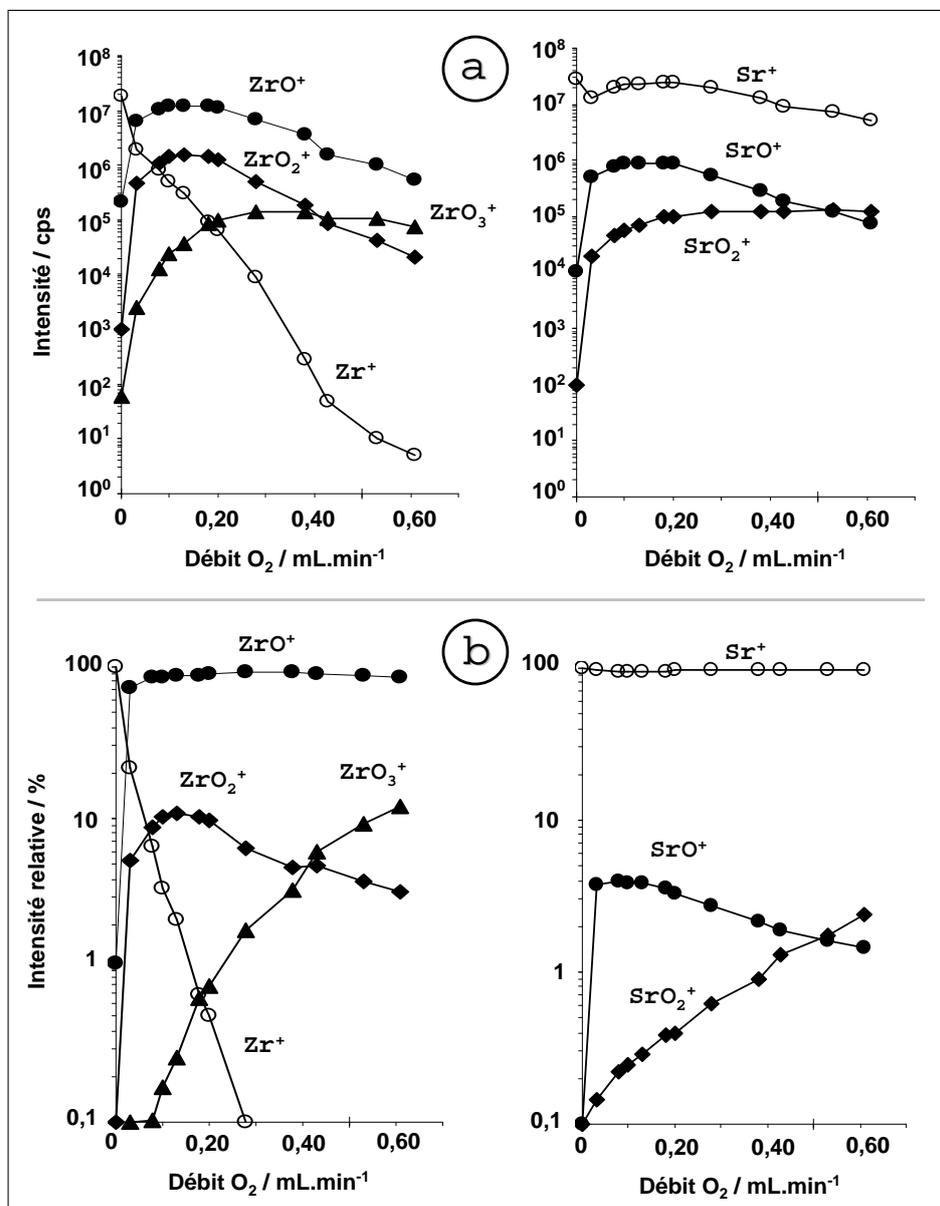
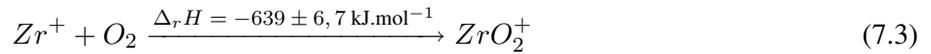
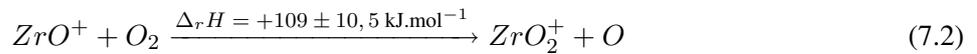
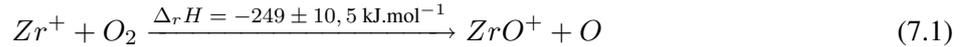


FIG. 7.2 – Evolution a) de l'intensité des signaux de l'ion monoatomique M^+ et des oxydes MO_x^+ , formés dans la cellule de l'ICP-MS X7 en fonction du débit d' O_2 , b) des proportions correspondantes. La concentration en élément M total est de 40 ppb. *Graphe de gauche* : $\text{M} = \text{Zr}$, *Graphe de droite* : $\text{M} = \text{Sr}$. L'augmentation de la proportion de ZrO_3^+ , couplée à la diminution de celle de ZrO_2^+ , met en évidence une formation de ZrO_3^+ selon la réaction bilan de transfert d'atome $\text{ZrO}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_3^+ + \text{O}$.

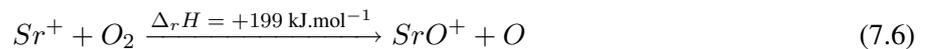
7.2.2 Interprétation à partir des données disponibles

Il est établi que la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ par O_2 est due aux réactions de transfert d'atome O et d'addition d' O_2 reportées ci-après, à l'origine de la formation des oxydes ZrO^+ , ZrO_2^+ et ZrO_3^+ dans la cellule de l'ICP-MS [14, 29]. Les enthalpies $\Delta_r H$ de ces réactions sont également indiquées, quand les données thermodynamiques nécessaires à leur calcul étaient disponibles dans la littérature [131, 133]. A notre connaissance, les enthalpies de formation de SrO_2^+ , SrO_3^+ et ZrO_3^+ n'ont encore jamais été déterminées.



Le caractère exothermique des Réactions 7.1 et 7.3 et la valeur élevée de la constante cinétique associée à la Réaction 7.1 ($k_r = 5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [29]), expliquent la disparition rapide de l'ion atomique Zr^+ et la formation des oxydes ZrO^+ et ZrO_2^+ , lors de l'introduction d' O_2 dans la cellule de collision-réaction. La valeur positive obtenue pour l'enthalpie de réaction, $\Delta_r H(7.2)$, indique par ailleurs que la formation de l'espèce ZrO_2^+ suivant la réaction 7.2 de transfert d'atome O sur ZrO^+ n'est pas favorisée énergétiquement, contrairement au mécanisme d'addition directe d' O_2 sur Zr^+ (Réaction 7.3).

Par ailleurs, l'absence, dans la littérature, de valeur pour $\Delta_f H(\text{ZrO}_3^+)$ ne permet pas le calcul des enthalpies de réaction $\Delta_r H(7.4)$ et $\Delta_r H(7.5)$, qui pourraient expliquer l'observation de ZrO_3^+ . L'apparition de cette espèce, alors que dans le même temps la proportion de ZrO_2^+ diminue (Figure 7.2), suggère une formation de ZrO_3^+ à partir de ZrO_2^+ , selon la réaction 7.5 de transfert d'atome, et par conséquent une enthalpie de réaction $\Delta_r H(7.5)$ négative. Ceci permet, à partir de la connaissance des enthalpies de formation de O ($249,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$), O_2 (0 kJ.mol^{-1}) et ZrO_2^+ (631 kJ.mol^{-1}) [133], d'estimer à $381,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, une limite supérieure de la valeur de $\Delta_f H(\text{ZrO}_3^+)$.



A l'opposé, le calcul de l'enthalpie de la Réaction 7.6 conduit à une valeur positive ($\Delta_r H = +199 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et met ainsi en évidence l'existence d'une barrière thermodynamique pour la formation de SrO^+ . A notre connaissance, aucune donnée n'est en revanche disponible en ce qui concerne l'enthalpie $\Delta_f H(\text{SrO}_2^+)$, nécessaire au calcul de $\Delta_r H(7.7)$ et $\Delta_r H(7.8)$. Les très faibles intensités mesurées pour cette espèce suggèrent que ces deux réactions sont endothermiques et par conséquent que leurs enthalpies sont positives. Une limite inférieure de 713 kJ.mol^{-1} peut ainsi être proposée pour la valeur de l'enthalpie de formation de SrO_2^+ , d'après les enthalpies de formation de Sr^+ (713 kJ.mol^{-1}) et SrO^+ ($662,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [133].

Il apparaît que des données thermodynamiques sont manquantes pour mener à bien l'interprétation de ces réactions des cations Zr^+ et Sr^+ avec O_2 . Le type de liaison formée dans les oxydes de strontium et de zirconium peut par ailleurs expliquer la forte affinité du cation Zr^+ pour l'oxygène, à l'origine de la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$.

Pour répondre à cette problématique, les calculs quantiques, couramment utilisés dans le cadre de l'étude des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse, où aucun solvant n'est à prendre en compte, apparaissent particulièrement bien indiqués.

7.3 Etude de la réactivité par une approche théorique

7.3.1 Détails des calculs

Les calculs de chimie quantique ont été réalisés au moyen de la suite logicielle Gaussian03 [134]. La méthode DFT **B3LYP** [69] a été utilisée avec la base **Lanl2DZ** et son pseudo-potentiel associé [70], tels que fournis dans Gaussian03, pour calculer les différentes espèces impliquées dans les réactions avec O_2 , *i.e.* les cations Zr^+ et Sr^+ et leurs oxydes MO^+ et MO_2^+ , $\text{M} = \text{Zr}$ ou Sr . Rondinelli *et al.* ont par ailleurs choisi ce même niveau de calcul pour une étude de l'activation de CO_2 par Zr^+ et ZrO^+ [135].

Différentes valeurs de multiplicité de spin, S , ont été considérées pour chaque espèce, afin de déterminer celle correspondant à l'état fondamental. Un calcul NPA (Natural Population Analysis), réalisé avec le logiciel NBO [71], tel que fourni dans Gaussian03, a alors permis de préciser les configurations électroniques et de visualiser les distributions électroniques au moyen du logiciel de graphisme moléculaire, MOLEKEL [136, 137].

Dans le cas des espèces polyatomiques, l'optimisation des paramètres géométriques a consisté à déterminer la géométrie correspondant à l'énergie minimale, E .

Les corrections de température ont ensuite été appliquées dans Gaussian03, afin d'obtenir l'enthalpie, H , et l'énergie de Gibbs, G , à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$. Les énergies de liaison, $D(\text{M}-\text{O})$, et les valeurs de $\Delta_r H$ des réactions considérées, ont alors pu être déterminées et comparées aux valeurs disponibles dans la littérature.

7.3.2 Optimisation de la base Lanl2DZ

Certains des résultats obtenus au niveau de calcul B3LYP/Lanl2DZ ne prédisent que très imparfaitement les données expérimentales. Cela concerne surtout l'énergie de dissociation de O_2 , sous-estimée d'une centaine de kJ.mol^{-1} , et l'enthalpie de l'ion ZrO^+ largement surestimée avec la base Lanl2DZ,

comme cela a déjà été évoqué par Rondinelli *et al.* [135].

La base Lanl2DZ a donc été rendue flexible et augmentée : une fonction de polarisation et une fonction diffuse ont été ajoutées. Leur coefficient de contraction, d_i , a été fixé à l'unité de façon classique et leur coefficient exponentiel, α_i , a dû être optimisé pour les cas de l'oxygène, du strontium et du zirconium. Les critères choisis pour l'optimisation de cette base ont été à chaque fois des grandeurs expérimentales bien connues, à savoir dans le cas de l'oxygène l'énergie de dissociation de O_2 ($D(\text{O}-\text{O}) = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et pour le strontium et le zirconium leur potentiel de première ionisation, PI, respectif ($561,8$ et $639,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [133].

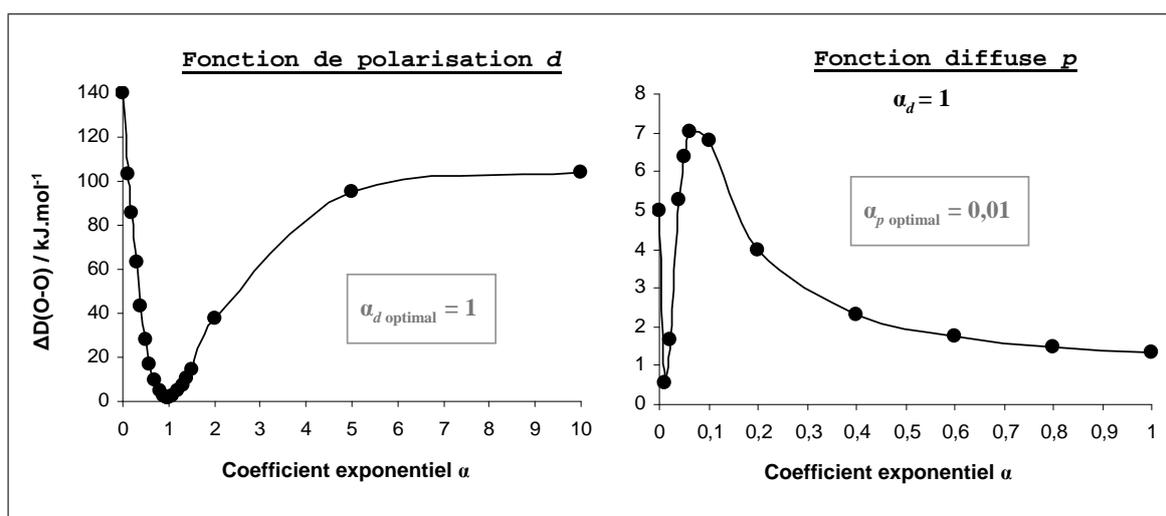


FIG. 7.3 – Optimisation des coefficients exponentiels, α_i , d'une fonction de polarisation d (Graphe de gauche) et d'une fonction diffuse p (Graphe de droite), ajoutées à la base Lanl2DZ de l'oxygène, rendue flexible. En ordonnée est reporté le critère d'optimisation, $\Delta D(\text{O}-\text{O})$, différence entre la valeur expérimentale ($498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la valeur calculée pour l'énergie de liaison $D(\text{O}-\text{O})$. Le coefficient α_p , relatif à la fonction diffuse, a été optimisé pour le coefficient α_d fixé à sa valeur optimale, *i.e.* 1. Les coefficients de contraction des deux fonctions sont pris égaux à l'unité.

La Figure 7.3 illustre, pour le cas de l'atome O, l'étude réalisée sur les coefficients exponentiels des fonctions ajoutées à la base Lanl2DZ, constituée seulement de fonctions s et p contractées. Le calcul de l'énergie de liaison $D(\text{O}-\text{O})$, à partir de la base Lanl2DZ initiale, conduit à la valeur $393,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, inférieure de plus de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à sa valeur expérimentale. Cette sous-estimation de $D(\text{O}-\text{O})$ s'explique par l'absence dans la base Lanl2DZ d'une fonction permettant de tenir compte de l'important effet de polarisation, dû au rapprochement des paires libres d'électrons des deux atomes O. L'addition d'une fonction de polarisation d , avec un coefficient α_d optimisé à 1, conduit ainsi à une nette amélioration du résultat, puisque l'énergie de liaison calculée passe alors à $496,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La considération d'une fonction diffuse p , avec un coefficient α_p optimal déterminé à 0,01, permet d'affiner ce résultat, la base étant simplement plus étendue. L'énergie $D(\text{O}-\text{O})$ calculée ($497,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est alors en très bon accord avec la valeur de la littérature ($498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [133]).

Une approche similaire pour la base Lanl2DZ, relative aux atomes Sr et Zr, conduit à lui ajouter respectivement une fonction diffuse d et une fonction diffuse f , dont les coefficients exponentiels optimisés, α_d et α_f , prennent respectivement les valeurs 0,3 et 0,6. Les potentiels d'ionisation PI calculés pour le strontium et le zirconium avec cette base flexible étendue, notée Lanl2DZ++* selon la typologie classique (++ pour une fonction diffuse et * pour une fonction de polarisation), reflètent correctement les valeurs

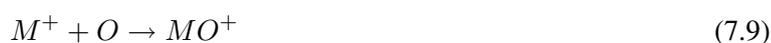
expérimentales, qui étaient surestimées d'une vingtaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la base Lanl2DZ de Gaussian03.

Le Tableau 7.1 regroupe, pour les différentes bases utilisées, les résultats du calcul des grandeurs expérimentales, $D(\text{O}-\text{O})$, $\text{PI}(\text{Zr})$ et $\text{PI}(\text{Sr})$, utilisées comme critère d'optimisation. La base Lanl2DZ++* est utilisée par la suite pour le calcul des grandeurs thermodynamiques des différentes espèces intervenant dans les réactions observées avec O_2 .

	Expérience ^a	Lanl2DZ	Lanl2DZ flexible	Lanl2DZ++*
D(O–O)	498	393,6	391,8	497,5
PI(Zr)	639,2	661,2	643,4	637,7
PI(Sr)	561,8	582,5	570,1	556,6

TAB. 7.1 – Comparaison, pour $D(\text{O}-\text{O})$, $\text{PI}(\text{Zr})$ et $\text{PI}(\text{Sr})$, des valeurs expérimentales et calculées au moyen de la méthode DFT B3LYP associée à différentes bases. Les énergies sont exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La base Lanl2DZ++* correspond à la base Lanl2DZ rendue flexible et à laquelle une fonction de polarisation et une fonction diffuse ont été ajoutées. ^a Valeurs tirées de la Référence [133].

L'enthalpie de l'espèce ZrO^+ est néanmoins encore surestimée d'environ $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec la base optimisée Lanl2DZ++*, qui donne par ailleurs de bons résultats sur l'ion Zr^+ et l'atome O. Un calcul de l'erreur de superposition de base (BSSE) a été réalisé sur la Réaction 7.9 et a permis d'estimer cette erreur à moins de $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La BSSE n'a donc pas été prise en compte par la suite.



7.3.3 Résultats

L'état fondamental du cation Zr^+ présente une configuration électronique en $4d^25s^1$, avec une multiplicité de spin $S = 4$. L'ion Sr^+ possède deux électrons de moins et un état fondamental en $5s^1$ ($S = 2$). L'addition d'atome(s) d'oxygène tend à modifier ces configurations électroniques, du fait de la formation de liaison(s).

7.3.3.1 Ions MO^+

Différentes multiplicités de spin sont possibles pour les monoxydes de zirconium et de strontium, ZrO^+ et SrO^+ , selon la répartition envisagée pour les électrons dans les orbitales du métal et de l'oxygène. Cinq valeurs ($S = 2, 4, 6, 8$ et 10) ont été considérées pour ZrO^+ , alors que la configuration avec un seul électron de l'ion Sr^+ ne permet de faire l'hypothèse que de trois valeurs de spin possibles pour l'état fondamental de SrO^+ ($S = 2, 4$ et 6).

Le Tableau 7.2 donne les énergies, E , et les distances interatomiques d'équilibre, R_e , calculées, avec la méthode B3LYP et la base Lanl2DZ de départ, pour les différents états de spin de ZrO^+ et SrO^+ .

Monoxyde ZrO^+ Les énergies les plus élevées calculées pour l'ion moléculaire ZrO^+ correspondent aux états de spin maximal, *i.e.* $S = 8$ et $S = 10$. Les distances interatomiques associées sont de l'ordre de plusieurs Å ($R_e > 3,8$ Å) et témoignent de l'absence de liaison. L'instabilité manifeste de ces états de spin est directement liée au désappariement des électrons $2s$ et $2p$ de l'oxygène.

	S	δE [Hartree]	δR_e [Å]
ZrO⁺	2	0,000000	0,000
	4	0,103204	0,164
	6	0,200313	0,902
	8	0,481524	2,034
	10	0,471423	2,061
SrO⁺	2	0,000000	0,000
	4	0,059088	0,982
	6	0,432124	2,851

TAB. 7.2 – Comparaison des énergies optimisées, E , et des distances interatomiques à l'équilibre, R_e , calculées au niveau B3LYP/Lanl2DZ pour différentes valeurs de multiplicité de spin de ZrO^+ et SrO^+ . Les valeurs de référence sont $E(\text{ZrO}^+)_{ref} = -121,482424$ Hartree, $R_e(\text{ZrO}^+)_{ref} = 1,740$ Å et $E(\text{SrO}^+)_{ref} = -105,359684$ Hartree, $R_e(\text{SrO}^+)_{ref} = 2,350$ Å.

ZrO⁺	S = 2	S = 4	S = 6
Zr	$4d^{2,20}5s^{0,00}$	$4d^{2,20}5s^{0,30}$	$4d^{2,60}5s^{0,40}$
O	$2s^{2,00}2p^{4,80}$	$2s^{2,00}2p^{4,50}$	$2s^{2,00}2p^{4,00}$
R_e [Å]	1,740	1,904	2,642
SrO⁺	S = 2	S = 4	
Sr	$5s^{0,20}$	$5s^{1,00}$	
O	$2s^{2,00}2p^{4,80}$	$2s^{2,00}2p^{4,00}$	
R_e [Å]	2,350	3,332	

TAB. 7.3 – Analyse de la population électronique de ZrO^+ et SrO^+ pour différents états de spin, obtenue par un calcul NBO au niveau B3LYP/Lanl2DZ, et distances interatomiques correspondantes. La configuration électronique de valence de l'état fondamental de l'atome d'oxygène est $2s^{2,00}2p^{4,00}$ et celles des cations Zr^+ et Sr^+ respectivement $4d^{2,00}5s^{1,00}$ et $5s^{1,00}$.

L'analyse de population électronique au moyen d'un calcul NBO indique qu'aucun transfert de charge n'est observé entre l'atome d'oxygène et l'ion Zr^+ pour l'état sextuplet de ZrO^+ (Tableau 7.3). Une simple liaison, avec une distance interatomique évaluée à 2,642 Å, semble cependant se former d'après l'observation des orbitales moléculaires.

Parmi les deux états de spin restants, la configuration la plus stable est celle de plus bas spin, *i.e.* $S = 2$, à laquelle est également associée la plus faible valeur calculée pour la distance Zr-O (1,740 Å). Ces résultats sont conformes à ceux de Rondinelli *et al.* [135], qui rapporte pour ZrO^+ un état fondamental $^2\Sigma^+$ et une longueur de liaison Zr-O évaluée à 1,734 Å. D'autres travaux présentent cet état doublet pour la configuration de l'état fondamental de ZrO^+ [131, 138–140].

Les résultats reportés dans le Tableau 7.3 indiquent qu'un électron $5s$ passe du cation Zr^+ vers une des orbitales $2p$ de l'oxygène pour former une liaison covalente polarisée de type σ , à l'origine de l'oxydation intramoléculaire du zirconium. L'orbitale hybride liante correspondante est due principalement à une interaction $\text{Zr } 5s4d_{z^2} / \text{O } 2s2p_z$. Le peuplement de deux orbitales liantes supplémentaires, de type π , est cependant nécessaire pour expliquer l'état doublet. Leur formation est due à l'interaction de l'orbitale atomique $4d_{xz}$ de Zr avec la $2p_x$ de O et à celle de l'orbitale $4d_{yz}$ de Zr avec la $2p_y$ de O . L'état fondamental de l'ion ZrO^+ présente donc une configuration électronique $1\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^1$. La présence de cette triple liaison permet d'interpréter la faible valeur calculée pour R_e .

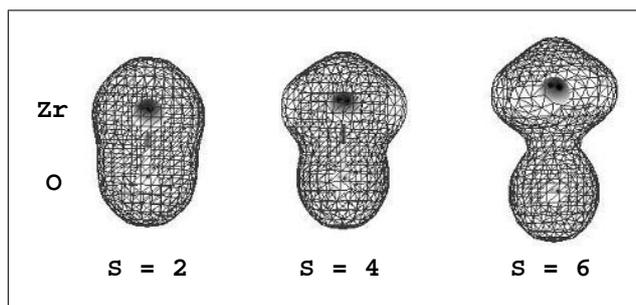


FIG. 7.4 – Comparaison de la densité électronique sur ZrO^+ pour différentes valeurs de la multiplicité de spin S .

L'état quadruplet correspond à un état excité de ZrO^+ et conduit à une valeur de R_e légèrement supérieure ($R_e = 1,904$ Å), cohérente avec la valeur 1,955 Å annoncée par Rondinelli *et al.*. Cette différence de stabilité de l'état doublet par rapport à l'état quadruplet de ZrO^+ s'explique par la formation dans le second cas d'une double liaison, moins polarisée (*c.f.* Tableau 7.3) et surtout moins forte que la liaison triple dans l'état fondamental.

Le tracé des densités électroniques correspondant aux différents états de spin de ZrO^+ (Figure 7.4) permet d'illustrer les résultats de l'analyse de la population électronique. Il apparaît, dans le cas de l'état sextuplet, que les électrons restent localisés au voisinage des deux atomes Zr et O , confirmant ainsi la faible interaction entre le zirconium et l'oxygène. En ce qui concerne l'état doublet, pour lequel une liaison triple a été mise en évidence, une densité électronique uniforme sur l'ion moléculaire ZrO^+ , caractéristique de la délocalisation des électrons π , y est associée. La représentation de la densité électronique correspondant à l'état de spin quadruplet confirme une moins grande délocalisation des électrons, cohérente avec la présence d'une double liaison et non pas d'une triple comme pour le cas $S = 2$, ainsi qu'une plus faible polarisation de la liaison Zr=O .

Monoxyde SrO^+ L'état de spin maximal de SrO^+ ($S = 6$) ne peut provenir que du désappariement des électrons $2s$ et $2p$ de l'oxygène et conduit comme prévu à une configuration instable ($R_e > 5 \text{ \AA}$). Le cas de l'état quadruplet n'est guère différent, puisqu'il ne permet pas la formation d'une liaison Sr-O. Aucun transfert d'électron n'a lieu (Tableau 7.3) et une zone nodale est observée sur la représentation de la densité électronique associée (Figure 7.5).

L'état doublet est le seul permettant d'envisager une liaison Sr-O, ce que confirme l'analyse NBO. Une orbitale liante σ est en effet observée, suite à l'interaction des orbitales atomiques Sr $5s$ / O $2p_z$. Le transfert de l'électron $5s$ de l'ion Sr^+ vers l'atome d'oxygène est par ailleurs mis en évidence. La valeur calculée pour la distance Sr-O est de $2,35 \text{ \AA}$, similaire à celle trouvée pour l'état excité $\text{ZrO}^+(S = 6)$. La représentation de la densité électronique associée (Figure 7.5) montre d'autre part que les électrons restent localisés sur leurs atomes respectifs.

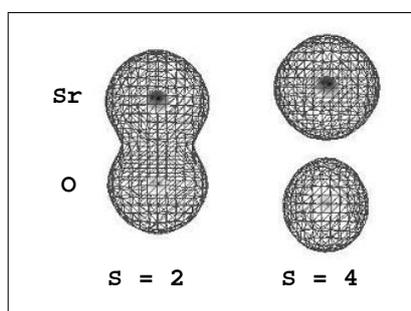


FIG. 7.5 – Comparaison de la densité électronique sur SrO^+ pour différentes valeurs de la multiplicité de spin S .

L'état fondamental des ions moléculaires ZrO^+ et SrO^+ est un état doublet ($S = 2$) avec des distances Zr-O et Sr-O calculées respectivement à $1,740$ et $2,35 \text{ \AA}$. La comparaison de ces deux valeurs indique déjà une affinité pour l'oxygène nettement supérieure de la part du zirconium. La mise en évidence d'une liaison covalente triple polarisée dans le cas de l'ion ZrO^+ , alors que la configuration de Sr^+ , avec un seul électron $5s$, ne permet l'établissement que d'une liaison covalente simple avec l'atome d'oxygène, permet d'interpréter la liaison plus courte observée dans le cas l'oxyde de zirconium.

Ceci permet d'expliquer la différence de comportement du strontium et du zirconium envers O_2 , à l'origine de la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$.

7.3.3.2 Ions MO_2^+

L'addition d'un atome d'oxygène supplémentaire pousse à considérer les multiplicités de spin $S = 2$ et $S = 4$ pour les deux ions, ZrO_2^+ et SrO_2^+ . Sievers et Armentrout prévoient pour ZrO_2^+ un état fondamental $^2\Sigma^+$, à partir d'un calcul théorique, basé sur l'espèce neutre isoélectronique YO_2 [139]. Ils suggèrent que la présence d'un seul électron célibataire sur ZrO^+ ne permet à un second atome d'oxygène, qui apporterait quatre électrons, que la formation, au mieux, d'une double liaison faible.

L'état fondamental déterminé pour ZrO_2^+ au moyen du calcul DFT B3LYP correspond bien à l'état doublet prévu, calculé ici 299 kJ.mol^{-1} plus bas que l'état excité quadruplet. La figure 7.6 représente la variation de l'énergie de cet état doublet, calculée au niveau B3LYP/Lan12DZ en fonction de la variation de l'angle O-Zr⁺-O de 0 à 180° . Une structure optimisée avec deux liaisons Zr-O de longueur $1,824 \text{ \AA}$, for-

mant un angle $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O}$ de $94,8^\circ$, est trouvée. Ces paramètres géométriques sont par ailleurs en excellent accord avec les valeurs de Rondinelli *et al.* ($R_e(\text{Zr}-\text{O}) = 1,818 \text{ \AA}$ et $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O} = 94,25^\circ$) [135]. La nette diminution de l'énergie, observée pour un angle $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O}$ voisin de 60° , correspond à la modification de la structure de l'ion ZrO_2^+ , avec le passage d'une géométrie pontée, où les deux atomes d'oxygène sont encore liés l'un à l'autre, à une géométrie plus stable de la forme $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O}$.

L'examen des orbitales moléculaires de ZrO_2^+ montrent que les deux atomes d'oxygène sont attachés au zirconium par une double liaison. Un terme de perturbation du second ordre indique cependant une interaction forte entre l'un des doublets libres d'un oxygène et l'orbitale $4d_{x^2-y^2}$ du zirconium. Ceci suggère une délocalisation de la triple liaison, présente dans ZrO^+ , sur l'ensemble de l'ion ZrO_2^+ et permet d'expliquer la valeur identique calculée pour les deux liaisons $\text{Zr}-\text{O}$ ($1,824 \text{ \AA}$), intermédiaire à celles trouvées précédemment pour $\text{ZrO}^+(S = 2)$ ($1,740 \text{ \AA}$, liaison triple) et $\text{ZrO}^+(S = 4)$ ($1,904 \text{ \AA}$, liaison double). La structure $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O}$, mise en évidence par ce calcul DFT, est d'autre part conforme aux conclusions d'études expérimentales de dissociation par collisions, qui indiquent pour ZrO_2^+ le détachement d'un atome O et non pas d'une molécule O_2 , à la différence de ce qui peut être observé pour d'autres ions dioxydes, tels que ReO_2^+ et PtO_2^+ [29].

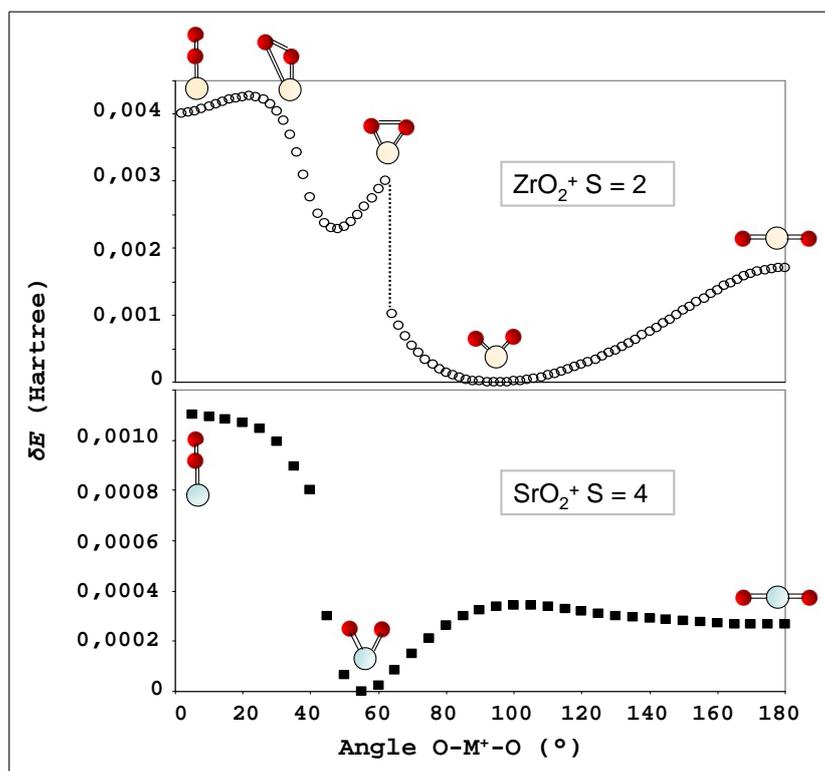


FIG. 7.6 – Energies des espèces ZrO_2^+ , $S = 2$, et SrO_2^+ , $S = 4$, calculées au niveau B3LYP/Lanl2DZ, en fonction de la valeur de l'angle $\text{O}-\text{M}^+-\text{O}$. Les valeurs de références sont respectivement $E(\text{ZrO}_2^+)_{ref} = -5,351304$ Hartree et $E(\text{SrO}_2^+)_{ref} = -4,909231$ Hartree, et correspondent à des angles $\text{O}-\text{Zr}^+-\text{O} = 94,8^\circ$ et $\text{O}-\text{Sr}^+-\text{O} = 55,4^\circ$.

Dans le cas de SrO_2^+ , la multiplicité de spin trouvée pour l'état fondamental est $S = 4$. L'état doublet apparaît légèrement moins stable ($\delta E = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$), mais conduit surtout à une contamination de spin élevée, supérieure à 13 %, alors que celle associée au calcul de l'état quadruplet est inférieure à 0,1 %. La figure 7.6 met là aussi en évidence une structure optimisée de la forme $\text{O}-\text{Sr}^+-\text{O}$, avec deux liaisons de même longueur ($2,473 \text{ \AA}$), qui forment un angle de $55,4^\circ$. Aucune liaison n'est cependant

calculée entre les deux atomes d'oxygène, même si la valeur trouvée pour l'angle $\text{O}-\text{Sr}^+-\text{O}$ peut paraître faible. Des essais, réalisés avec d'autres bases (DZVP [141], WTBS [142]) ont par ailleurs conduit à un résultat similaire. A la différence du cas précédent, il s'agit à chaque fois de liaison simple $\text{Sr}-\text{O}$, plus faible par conséquent que les liaisons créées par le zirconium. La structure de la forme $\text{O}-\text{Sr}^+-\text{O}$ permet là-aussi d'interpréter les observations de la Référence [29].

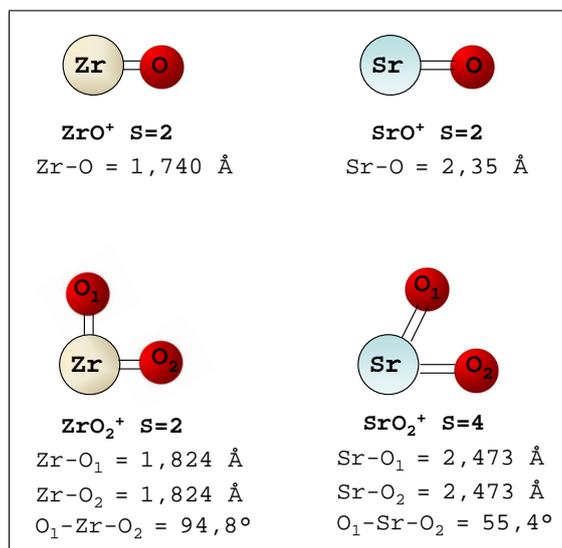


FIG. 7.7 – Structures optimisées et paramètres géométriques des espèces impliquées dans la résolution de l'interférence isobarique $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par O_2 , calculées au niveau B3LYP/Lan12DZ.

Les ions ZrO_2^+ et SrO_2^+ présentent une géométrie similaire, de type $\text{O}-\text{M}^+-\text{O}$. Les longueurs de liaison calculées dans les deux cas ($1,824 \text{ \AA}$ pour $R_e(\text{Zr}-\text{O})$ contre $2,473 \text{ \AA}$ pour $R_e(\text{Sr}-\text{O})$) révèlent cependant la meilleure stabilité de l'ion ZrO_2^+ et la plus grande affinité du zirconium pour l'oxygène, déjà mise en évidence à partir des espèces ZrO^+ et SrO^+ .

7.3.4 Comparaison avec les données expérimentales

7.3.4.1 Energies de liaison

Les énergies de liaison, D_e , ont été calculées au moyen de la base Lan12DZ et de la base optimisée Lan12DZ++* pour les espèces concernées par la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ par O_2 . Les résultats sont reportés dans le Tableau 7.4 pour comparaison avec les valeurs expérimentales et celles proposées par Rondinelli *et al.* à partir de leurs calculs avec la méthode DFT BP86 [135].

Comme cela a été évoqué précédemment, les résultats donnés par la base Lan12DZ ne prédisent que très imparfaitement les valeurs thermodynamiques de la littérature, à cause principalement de l'absence de fonction de polarisation. L'utilisation de la base Lan12DZ++* conduit à un bien meilleur accord avec les données expérimentales, notamment en ce qui concerne l'énergie de la liaison Sr^+-O . $D_e(\text{Sr}^+-\text{O})$ est en effet estimée à $283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, proche de la valeur de la Référence [143], à laquelle aucune incertitude expérimentale n'est associée ($299 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Par ailleurs, aucune donnée n'est disponible à notre connaissance dans la littérature pour l'énergie de la liaison OSr^+-O . Les résultats de nos calculs évaluent $D_e(\text{OSr}^+-\text{O})$ à $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La situation est différente dans les cas de Zr^+-O et OZr^+-O , pour lesquels des valeurs de 685 et de 462 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont respectivement déterminées avec la base Lanl2DZ++*. Il apparaît que le calcul de $D_e(\text{Zr}^+-\text{O})$ sous-estime d'encre 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la valeur expérimentale ($748 \pm 10,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [131, 133]).

Cet écart provient de la surestimation par la méthode DFT B3LYP de l'enthalpie de formation de ZrO^+ , $\Delta_f H(\text{ZrO}^+)$, déjà évoquée dans le travail de Rondinelli *et al.* [135]. L'essai d'autres bases disponibles dans Gaussian (DZVP [141], WTBS [142], CRENBL ECP [144]) n'a pas permis d'améliorer ce résultat. L'énergie de ZrO^+ semble être mal reproduite par cette méthode de calcul, même dans le cas où une base optimisée, donnant par ailleurs de bons résultats sur les autres espèces, est utilisée. Ce phénomène semble être récurrent à la méthode DFT appliquée aux espèces cationiques des métaux de transition [135, 145]. Une étude exhaustive, avec des méthodes de calcul autres que la DFT, s'avère vraisemblablement nécessaire ici.

Espèces	$D_{e \text{ Exp}}^a$	$D_{e \text{ BP86}}^b$	$D_{e \text{ Lanl2DZ}}$	$D_{e \text{ Lanl2DZ++*}}$
Zr⁺-O	$748 \pm 10,5$	757	606	685
OZr⁺-O	$372,4 \pm 6,7$	441	459	462
Sr⁺-O	299	/	173	283
OSr⁺-O	/	/	118	83

TAB. 7.4 – Energies de liaison D_e (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour les espèces concernées par la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ par O_2 . ^a Références [131, 133, 139, 143], ^b Référence [135].

L'énergie de liaison $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$, calculée avec la base Lanl2DZ++* (462 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), est par ailleurs nettement supérieure à la valeur expérimentale de la littérature, proposée par Sievers et Armentrout ($D_{e \text{ Exp}} = 372,4 \pm 6,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [139]), mais similaire à celle proposée par Rondinelli *et al.* ($D_{e \text{ BP86}} = 441 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Sievers et Armentrout obtiennent leur valeur de $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$ à partir de l'analyse de la variation de la section efficace de ZrO_2^+ avec Xe en fonction de l'énergie de collision du système et d'une extrapolation de leurs données expérimentales. Les auteurs la considèrent comme la valeur la plus probable de l'énergie de la liaison OZr^+-O , puisqu'elle est en accord raisonnable avec une précédente valeur donnée à $338 \pm 38,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [146], mais dont la précision était principalement limitée par les mesures d'énergies d'ionisation. Ils ne semblent cependant pas totalement convaincus par la grande différence qu'ils trouvent entre l'énergie de liaison relative au premier atome d'oxygène et celle relative au second dans ZrO_2^+ . Il apparaît en fait que ce résultat est en contradiction avec ceux obtenus pour les oxydes et les dioxydes de Nb^+ et Zr , pour lesquels $D_e(\text{OM}^+-\text{O})$ est égal à environ 80 % de $D_e(\text{M}^+-\text{O})$. Sievers et Armentrout interprètent ce résultat par une différence dans le nombre d'électrons célibataires présents sur ZrO^+ (un seul électron célibataire) en comparaison de ZrO et NbO^+ (deux électrons célibataires), d'après eux à l'origine respectivement de la formation d'une double liaison plus ou moins forte, et donc d'une diminution plus ou moins importante des énergies de liaison associées.

Cette justification est intéressante, mais le rapport de 0,58, mis en évidence par Rondinelli *et al.* [135], entre les énergies de liaison $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$ et $D_e(\text{Zr}^+-\text{O})$, est tellement proche de celui trouvé pour le cas des espèces neutres isovalentes YO et YO_2 (0,56) [147], qu'il est difficile de ne pas envisager que la valeur donnée par Sievers et Armentrout sous-estime la véritable énergie $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$.

L'énergie de la liaison OZr^+-O , déterminée ici au niveau B3LYP/Lan12DZ++*, est similaire à celle proposée par Rondinelli *et al.* et confirme ainsi leurs doutes quant à la valeur avancée par Sievers et Armentrout [139]. La structure calculée pour l'ion ZrO_2^+ et le caractère triple mis en évidence pour la liaison du deuxième atome d'oxygène avec le zirconium viennent par ailleurs contredire l'interprétation donnée par ces auteurs, selon laquelle seule une double liaison faible est capable de se former, du fait de la présence d'un seul électron célibataire sur ZrO^+ . La délocalisation de la triple liaison de ZrO^+ sur l'ensemble de l'ion ZrO_2^+ permet d'interpréter la plus grande valeur trouvée pour $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$ au moyen des calculs DFT.

Le calcul de l'énergie de la liaison Sr^+-O au niveau B3LYP/Lan12DZ++ reproduit correctement la valeur expérimentale, donnant ainsi du crédit aux résultats obtenus pour les espèces du strontium. Une première évaluation de 83 kJ.mol^{-1} peut être proposée pour $D_e(\text{OSr}^+-\text{O})$.*

Le calcul de ZrO^+ par la méthode DFT B3LYP apparaissant problématique, l'énergie de liaison $D_e(\text{Zr}^+-\text{O})$, déterminée ici avec la base optimisée Lan12DZ++, sous-estime nettement la valeur expérimentale rapportée dans la littérature [131, 143]. L'énergie calculée pour la liaison OZr^+-O (462 kJ.mol^{-1}) est cependant en accord avec la valeur DFT de Rondinelli *et al.* (441 kJ.mol^{-1}) et met en doute la valeur prévue par Sievers et Armentrout ($372,4 \pm 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) suite à l'hypothèse de l'établissement d'une double liaison faible entre le deuxième atome d'oxygène et le zirconium dans ZrO_2^+ [139]. Nos calculs DFT mettent en évidence un caractère triple pour cette liaison, qui permet d'interpréter l'écart entre les valeurs de $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$.*

L'écart calculé entre les énergies de liaison $M^+-\text{O}$ et OM^+-O des espèces du strontium et du zirconium traduit les affinités différentes du strontium et du zirconium pour l'oxygène, à l'origine de la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par O_2 .

7.3.4.2 Enthalpies de réaction

Les résultats obtenus au niveau B3LYP/Lan12DZ++* traduisent correctement le caractère endothermique/exothermique des réactions intervenant dans la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ (Tableau 7.5). Des enthalpies négatives sont calculées pour les deux réactions à l'origine de la formation de ZrO^+ et ZrO_2^+ , tandis qu'un caractère endothermique, cohérent avec la non formation de SrO^+ et SrO_2^+ , est mis en évidence pour les réactions impliquant le cation Sr^+ . Les faibles signaux néanmoins détectés pour les deux oxydes du strontium (Figure 7.2) proviennent vraisemblablement des quelques ions Sr^+ présents dans la zone de réaction dans des états excités et dont l'énergie électronique permet le franchissement des barrières énergétiques mises en évidence ici.

Comme rencontré dans le cas de l'énergie de la liaison Zr^+-O , la valeur calculée pour l'enthalpie de la réaction de transfert d'atome O sur Zr^+ est assez éloignée de la valeur expérimentale. L'écart de 60 kJ.mol^{-1} , observé pour $D_e(\text{Zr}^+-\text{O})$, est de nouveau mis en évidence ici et trouve son explication dans la surestimation de $\Delta_f H(\text{ZrO}^+)$ par la méthode B3LYP. Rondinelli *et al.* évoquent un écart du même ordre, lors du calcul de l'énergie du transfert d'atome O de CO_2 à Zr^+ ($\Delta E_{Exp} = 223 \pm 10,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $\Delta E_{B3LYP} = 149,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [135]. Les données concernant l'enthalpie de la réaction d'addition d' O_2 sur le cation Zr^+ apparaissent en revanche en bon accord, surtout si l'incertitude expérimentale est prise en compte.

En ce qui concerne les réactions du strontium, seule l'enthalpie $\Delta_r H(7.6)$, correspondant à la réaction de transfert d'atome O, peut être calculée d'après les données de la littérature (199 kJ.mol^{-1}). Aucune incertitude expérimentale n'y est cependant associée et le calcul B3LYP/Lan12DZ++* conduit à un résultat (215 kJ.mol^{-1}) vraisemblablement compatible avec cette valeur. L'enthalpie de formation de l'ion SrO_2^+ n'a en revanche, à notre connaissance, jamais été évaluée, empêchant ainsi la détermination expérimentale de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(7.8)$, associée à la réaction d'addition de O_2 sur Sr^+ . Les calculs réalisés ici permettent de proposer pour $\Delta_r H(7.8)$ une valeur positive de 133 kJ.mol^{-1} , confirmant le caractère endothermique de la réaction, avancé suite à la quasi absence de SrO_2^+ sur le spectre de masse. L'enthalpie $\Delta_f H(\text{SrO}_2^+)$ peut alors être évaluée selon la relation 7.10, où $\Delta_f H(\text{Sr}^+)_{Exp}$ a été déterminée expérimentalement à la valeur 713 kJ.mol^{-1} [133] :

$$\Delta_f H(\text{SrO}_2^+) = \Delta H_r \text{ Lan12DZ++*} + \Delta_f H(\text{Sr}^+)_{Exp} + \Delta_f H(\text{O}_2)_{Exp} \quad (7.10)$$

$\Delta_f H(\text{SrO}_2^+)$ est ainsi évaluée à 846 kJ.mol^{-1} . L'utilisation de la même méthodologie sur la Réaction 7.7 conduit à une détermination légèrement plus basse de $\Delta_f H(\text{SrO}_2^+)$, à $828,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une valeur moyenne de ces deux résultats (837 kJ.mol^{-1}) peut être finalement avancée pour l'enthalpie de formation de l'ion SrO_2^+ à 298 K. On peut noter que cette valeur est bien supérieure à la limite inférieure de 713 kJ.mol^{-1} , prévue en 7.2.2.

Réaction	$\Delta H_r \text{ Exp}$ [kJ.mol $^{-1}$]	$\Delta H_r \text{ Lan12DZ++*}$ [kJ.mol $^{-1}$]
$\text{Sr}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrO}^+ + \text{O}$	+199	+215
$\text{Sr}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrO}_2^+$	/ ^a	+133
$\text{Zr}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}^+ + \text{O}$	$-249 \pm 10,5$	-186
$\text{Zr}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2^+$	$-639 \pm 6,7$	-649

TAB. 7.5 – Enthalpies de réaction $\Delta_r H$, calculées avec la méthode DFT B3LYP et la base optimisée Lan12DZ++*. Les données expérimentales sont tirées des Références [131, 133]. ^a Aucune valeur n'est indiquée, car à notre connaissance, l'enthalpie de formation de SrO_2^+ n'a encore jamais été déterminée.

Les structures et les états fondamentaux des différents ions, formés dans la cellule de collision-réaction lors de l'introduction d' O_2 , ont été calculés au moyen de la fonctionnelle de densité B3LYP et de la base Lan12DZ. Une triple liaison de longueur 1,740 Å a été mise en évidence pour l'ion ZrO^+ contre une simple liaison de 2,35 Å dans le cas de l'ion SrO^+ . Une structure de la forme $\text{O}-\text{M}^+-\text{O}$, avec deux liaisons $^+\text{M}-\text{O}$ de même longueur ($R_e(\text{OZr}^+-\text{O}) = 1,824 \text{ Å}$ et $R_e(\text{OSr}^+-\text{O}) = 2,473 \text{ Å}$), a par ailleurs été trouvée dans le cas des dioxydes de strontium et de zirconium. Ces résultats permettent d'interpréter la différence d'affinité des deux cations Zr^+ et Sr^+ pour l'oxygène et par conséquent leur comportement dans la cellule de l'ICP-MS.

Les calculs ont cependant mis en évidence la difficulté qu'a la méthode DFT à traiter les électrons 4d des cations des métaux de transition. Ce problème, qui a déjà été évoqué dans la littérature par Chiodo

et al. [145], conduit ici à une surestimation de l'énergie calculée pour ZrO^+ , qui se répercute ensuite sur les grandeurs thermodynamiques déduites. Les enthalpies $\Delta_r H$, déterminées pour les réactions dans lesquelles le zirconium est impliqué, décrivent néanmoins qualitativement les réactivités observées dans la cellule de l'ICP-MS Q X7. Le caractère endothermique/exothermique des différentes réactions, responsables de la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par O_2 , est en effet retrouvé par les calculs réalisés avec la base optimisée Lanl2DZ++*.

La modélisation des espèces du strontium ne présente pas la même difficulté et les valeurs calculées dans ce travail sont en bon accord avec les données expérimentales trouvées dans la littérature. Une première estimation de l'enthalpie de formation de SrO_2^+ à 298 K a par ailleurs pu être donnée ($\Delta_f H(\text{SrO}_2^+) = 837 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

En ce qui concerne les énergies de liaison des oxydes formés, des valeurs très faibles, i.e. 283 kJ.mol^{-1} et 83 kJ.mol^{-1} , ont été calculées respectivement pour $D_e(\text{Sr}^+-\text{O})$ et $D_e(\text{OSr}^+-\text{O})$. Le résultat relatif à l'oxyde SrO^+ est en bon accord avec la valeur expérimentale (299 kJ.mol^{-1}), alors qu'à notre connaissance, aucune valeur n'est disponible dans la littérature pour l'énergie de la liaison OSr^+-O .

La détermination de $D_e(\text{OZr}^+-\text{O})$ a en revanche conduit à une énergie de 462 kJ.mol^{-1} , nettement supérieure à la valeur proposée par Sievers et Armentrout ($372,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$), mais en bon accord avec celle proposée par Rondinelli et al. (441 kJ.mol^{-1}) [135]. La mise en évidence, par nos calculs de chimie quantique, d'une triple liaison délocalisée sur l'ion ZrO_2^+ et de longueurs identiques pour les deux liaisons $\text{Zr}-\text{O}$, suggère cependant que le deuxième atome d'oxygène est fortement lié au zirconium, contrairement à l'hypothèse de Sievers et Armentrout, mettant ainsi en doute leur valeur.

7.4 Conclusion sur la résolution de l'interférence $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par O_2

La prévision du comportement des ions dans la cellule fait appel aux grandeurs thermodynamiques expérimentales trouvées dans la littérature. L'absence de certaines de ces données rend impossible le calcul de l'enthalpie des réactions intervenant dans le cadre de la suppression d'une interférence. L'utilisation des calculs quantiques DFT permet de pallier ce manque, grâce à l'évaluation de l'énergie des différentes espèces concernées.

Dans le cas de l'interférence isobarique $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$, les deux ions présentent un comportement différent vis-à-vis de O_2 . La comparaison des graphes de la Figure 7.2 montre que la résolution de l'interférence est possible sur l'ICP-MS X7 à partir d'un débit de gaz fixé à $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$. Des réactions de transfert d'atome O et des réactions d'addition directe de O_2 sur les ions monoatomiques M^+ sont impliquées dans ce processus. Le nombre de collisions trop important existant dans la cellule de l'ICP-MS X7 empêche cependant toute détermination des constantes cinétiques de réaction associées suivant la méthodologie développée sur ICP/SIFT-MS (c.f. Chapitre 2).

A partir de nos résultats, il apparaît que la méthode DFT B3LYP permet, avec la base optimisée Lanl2DZ++*, une prévision correcte de la réactivité des cations Zr^+ et Sr^+ avec O_2 . L'énergie calculée dans le cas de l'ion ZrO^+ s'écarte cependant de la valeur expérimentale, conduisant à des différences sur les grandeurs thermodynamiques qui en sont dérivées. Ce problème est interprété dans la littérature [145], comme étant dû à un mauvais traitement des électrons *d* des cations de métaux de transition par la méthode DFT. Les résultats sur les espèces du zirconium peuvent donc être considérés d'un point de vue

qualitatif pour prévoir des réactivités, mais la détermination précise de quantités thermodynamiques n'est en revanche pas totalement assurée.

Dans le cas des espèces du strontium, cette difficulté ne se présente pas, puisque le cation Sr^+ , de configuration en $5s^1$, ne possède pas d'électron d . Les résultats sur les énergies sont concordants avec les valeurs expérimentales trouvées dans la littérature. La valeur 837 kJ.mol^{-1} peut être donnée pour l'enthalpie de formation $\Delta_f H(\text{SrO}_2^+)$ et l'énergie de la liaison OSr^+-O estimée pour la première fois à 83 kJ.mol^{-1} .

La réactivité très marquée de Zr^+ , à l'origine de la formation très rapide de l'espèce ZrO^+ (plus de 85 % du signal total à $0,1 \text{ mL.min}^{-1}$ d' O_2 , *c.f.* Figure 7.2), s'explique par la formation d'une triple liaison Zr^+-O , mise en évidence par les calculs DFT. Une double liaison forte est d'autre part observée pour le deuxième atome d'oxygène dans ZrO_2^+ . L'attachement des atomes d'oxygène au strontium par des liaisons simples permet d'interpréter la faible affinité du cation Sr^+ pour O_2 , à l'origine de la différence de comportement des deux ions interférents dans la cellule de l'ICP-MS.

Chapitre 8

Réactivité des lanthanides avec NH_3

Le projet COCOT (COmportement du COmbustible et des cibles de Transmutation) s'inscrit dans le cadre de la loi Bataille de 1991, complétée en Juin 2006, sur la gestion des déchets radioactifs. L'axe 1 de cette loi, relatif à la séparation et à la transmutation d'éléments présents dans les combustibles nucléaires, est plus particulièrement concerné.

Afin d'obtenir des données neutroniques et d'étudier le comportement sous irradiation de cibles de transmutation à base de Produits de Fission à vie Longue (PFVL) et d'Actinides mineurs (AnM), des programmes d'irradiation d'aiguilles de combustible, composées d'éléments de composition isotopique variée, ont été lancés en 2003 dans le réacteur à neutrons rapides Phénix.

Le laboratoire a en charge la détermination précise de la composition isotopique et élémentaire des éléments placés dans les cibles, avant et après irradiation. Ces mesures sont réalisées par spectrométrie de masse, dont l'ICP-MS MC. Parmi les cibles de cette étude, plusieurs concernent des lanthanides (^{140}Ce , ^{141}Pr , $^{143,145,146}\text{Nd}$, $^{147,149,150,152}\text{Sm}$, ^{153}Eu et $^{154,155,156,157}\text{Gd}$). L'apparition de plusieurs interférences isobariques dans les cibles irradiées ($^{147,148}\text{Nd}/^{147,148}\text{Sm}$, $^{151,154}\text{Sm}/^{151,154}\text{Eu}$, $^{154}\text{Sm}/^{154}\text{Gd}$, $^{154,155}\text{Eu}/^{154,155}\text{Gd}$, $^{160}\text{Gd}/^{160}\text{Dy}$, ...) vient évidemment compliquer cette tâche et justifie l'utilisation du dispositif de collision/réaction qui équipe l'Isoprobe.

Le choix d'un gaz, adapté à la résolution de chacune de ces interférences, doit cependant être réalisé. La littérature fournit des résultats pour plusieurs gaz (O_2 , N_2O , NO , CO_2 et CH_3F) [31, 33, 35, 37], mais la validité de ces données dans le cas de la cellule de réaction d'un ICP-MS commercial doit encore être éprouvée. La réactivité de l'ammoniac sur la série des lanthanides n'a en revanche jamais été étudiée, à notre connaissance, alors que le moment dipolaire élevé de NH_3 (1,47 D) pourrait être à l'origine de comportement intéressant des ions Ln^+ . Dans le cadre de cette thèse, l'interaction de l'ammoniac avec les ions lanthanides a ainsi été examinée sur les deux instruments du laboratoire.

8.1 Etude préliminaire de la réactivité des cations lanthanides, Ln⁺

8.1.1 Comportement vis-à-vis de différents gaz

Une première série d'essais sur l'ICP-MS X7 a permis de passer en revue plusieurs gaz (O₂, N₂O, CO₂, NH₃), dans le but de mettre en évidence des réactivités susceptibles de conduire à la résolution des interférences évoquées.

Certains d'entre eux ont déjà fait l'objet d'études, quant à leur réactivité vis-à-vis de la série des lanthanides, au moyen de la technique ICP-SIFT-MS (O₂ [31], N₂O [31], CO₂ [35]). L'éventualité de rencontrer des comportements différents dans la cellule d'un ICP-MS, dus notamment à la participation de l'énergie cinétique des ions, rendait cette vérification nécessaire.

Les résultats obtenus ont permis, la plupart du temps, de confirmer qualitativement les données thermodynamiques et cinétiques disponibles dans la littérature (Tableau 8.1). La détection de produits de réaction inattendus a cependant justifié cette étude préliminaire, en confirmant les différences de réactivité qui peuvent exister entre la cellule d'un ICP-MS et celle d'un ICP/SIFT-MS. Les remarques, au sujet de l'effet sur la réactivité, de l'énergie des ions et de la densité moléculaire de gaz élevée dans la cellule de l'X7, prennent ici toute leur signification.

8.1.1.1 Cas de O₂, N₂O, CO₂

Pour l'étude de la réactivité de O₂, N₂O et CO₂, un débit de gaz à 0,45 mL.min⁻¹ a été utilisé (le débit indiqué tient compte du facteur de conversion), et le potentiel V_H, appliqué à l'hexapôle, fixé à +5 V, afin d'avoir une sensibilité maximale sur le produit majoritaire. L'accès à des valeurs négatives de V_H n'est pas envisageable, dès lors que la cellule est pressurisée avec un gaz, sous peine de diminuer nettement la sensibilité, et ce d'autant plus pour les espèces polyatomiques de plus faible énergie. Le potentiel V_Q, appliqué au quadripôle et qui détermine la barrière de potentiel, ne peut en effet pas être amené à des valeurs suffisamment négatives pour éviter toute discrimination des ions selon leur énergie cinétique.

Les paramètres opératoires fixés correspondent à ceux définis dans la combinaison n°1 du Tableau 6.2, avec la puissance RF à 1400 W, le débit du gaz de nébulisation à 0,85 L.min⁻¹ et une torche non écrantée.

Réactivité observée. La réaction des lanthanides Ln⁺ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd ou Dy) avec O₂ et N₂O conduit, sur les deux instruments, à la formation du même produit principal LnO⁺, par transfert d'un atome O. Le même produit secondaire LnO⁺(H₂O), dû à la présence de traces d'humidité dans le gaz, est également observé dans les deux cas.

La seule réaction avec une enthalpie positive (Eu⁺ + O₂ → EuO⁺ + O, Δ_rH = +108,7±18 kJ.mol⁻¹) est aussi la seule, dont la réactivité n'est que partielle sur l'ICP-MS X7 : 25 % de l'euprium a réagi et se retrouve sous la forme EuO⁺. Le caractère endothermique de la réaction devrait cependant empêcher toute formation de cette espèce, comme cela est le cas sur ICP/SIFT-MS, où la constante cinétique de réaction mesurée est par ailleurs très faible (k_r = 2,6×10⁻¹³ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹). Le rôle de l'énergie cinétique translationnelle comme source d'énergie de la réaction est ainsi clairement mis en évidence ici.

En ce qui concerne les autres réactions avec O₂ et N₂O, il apparaît qu'elles sont totales sur l'ICP-MS X7, alors que leurs efficacités cinétiques, déterminées par ICP/SIFT-MS, sont parfois très éloignées de

l'unité. Le cas de Eu⁺ et Dy⁺ avec N₂O est en cela caractéristique. L'efficacité, k_r/k_c , prend respectivement les valeurs 0,097 et 0,038, signifiant que moins de 10 % des collisions sont réactives. Cela n'empêche pas la totalité de l'euporium et du dysprosium de se retrouver sous la forme LnO⁺. Les conséquences sur la réactivité, d'une densité de gaz importante et du nombre élevé de collisions qui en résulte, sont ainsi mises en exergue. Comme cela a déjà été mentionné, la cellule de l'X7 est dimensionnée pour favoriser sa caractéristique réactionnelle. L'aspect cinétique des réactions peut donc être occulté, puisque le nombre élevé de collisions subies par les ions vient compenser d'éventuelles valeurs faibles des efficacités de réaction.

Pour ce qui est de la réaction du CO₂ avec le néodyme et le gadolinium, LnO⁺ est le principal produit formé dans les cellules de l'X7 et de l'ICP-SIFT-MS, selon un mécanisme de transfert d'atome d'O. Cela est cohérent avec le caractère exothermique des réactions ($\Delta_r H$ respectivement à -224,0 et -220,7 kJ.mol⁻¹). Le cas de la réactivité totale de l'ion Nd⁺, observée sur l'X7, alors que son efficacité cinétique de réaction avec CO₂ est seulement de 0,054 [35], est de la même nature que ceux mentionnés dans le paragraphe précédent.

	ICP-MS X7				ICP-SIFT-MS		
	Produit principal	Type de réaction	$\Delta_r H$	Produit principal	k_r	k_r/k_c	
O ₂	Nd	NdO ⁺	Totale	-257,5	NdO ⁺	$3,3 \times 10^{-10}$	0,57
	Sm	SmO ⁺	Totale	-85,3	SmO ⁺	$2,8 \times 10^{-10}$	0,48
	Eu	EuO ⁺	Partielle	+108,7	EuO ⁺	$2,6 \times 10^{-13}$	< 0,0006
	Gd	GdO ⁺	Totale	-254,1	GdO ⁺	$4,9 \times 10^{-10}$	0,86
	Dy	DyO ⁺	Totale	-101,2	DyO ⁺	$2,7 \times 10^{-10}$	0,47
N ₂ O	Nd	NdO ⁺	Totale	-588,5	NdO ⁺	$2,9 \times 10^{-10}$	0,4
	Sm	SmO ⁺	Totale	-416,3	SmO ⁺	$1,4 \times 10^{-10}$	0,19
	Eu	EuO ⁺	Totale	-222,4	EuO ⁺	$6,9 \times 10^{-11}$	0,097
	Gd	GdO ⁺	Totale	-585,2	GdO ⁺	$5,3 \times 10^{-10}$	0,75
	Dy	DyO ⁺	Totale	-432,2	DyO ⁺	$2,7 \times 10^{-11}$	0,038
CO ₂	Nd	NdO ⁺	Totale	-224,0	NdO ⁺	$3,7 \times 10^{-11}$	0,054
	Sm	SmO ⁺	Totale	-51,8	Sm ⁺ (CO ₂)	$5,0 \times 10^{-13}$	0,00073
	Eu	EuO ⁺	Totale	+142,1	Eu ⁺ (CO ₂)	$8,0 \times 10^{-13}$	0,0012
	Gd	GdO ⁺	Totale	-220,7	GdO ⁺	$3,4 \times 10^{-10}$	0,50
	Dy	DyO ⁺	Totale	-67,7	Dy ⁺ (CO ₂)	$2,7 \times 10^{-12}$	0,004

TAB. 8.1 – Réactivité comparée des cinq ions lanthanides Nd⁺, Sm⁺, Eu⁺, Gd⁺ et Dy⁺ avec O₂, N₂O et CO₂ sur l'ICP-MS Q X7 (*Thermo Fisher Scientific*) et un ICP-SIFT-MS. Les enthalpies de réaction, $\Delta_r H$, pour le transfert d'un atome O sont exprimées en kJ.mol⁻¹ et tirées de la Référence [31]. L'incertitude sur ces valeurs est de ± 18 kJ.mol⁻¹. Les constantes cinétiques de réaction, k_r , sont exprimées en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹. Les valeurs de k_r et des efficacités, k_r/k_c , sont tirées des Références [31] et [35]. k_c est la constante de collision calculée sur l'isotope le plus abondant à partir de la méthode de la trajectoire paramétrée de Su et Chesnavich [28].

En revanche en ce qui concerne le samarium, l'euporium et le dysprosium, des différences apparaissent. L'oxyde LnO⁺ est toujours formé dans la cellule de l'ICP-MS X7, alors que la plus faible pression dans la cellule de l'ICP-SIFT-MS permet l'apparition de l'adduit Ln⁺(CO₂), avec cependant des efficacités cinétiques de réaction assez faibles (respectivement 0,00073, 0,0012 et 0,004) [35]. Ceci témoigne de la

faible stabilité de ces adduits, qui ne peuvent pas exister dans l'hexapôle de l'X7, où la pression partielle de gaz et le nombre de collisions sont nettement plus élevés. Cette différence de comportement des ions Sm⁺, Eu⁺ et Dy⁺, observée entre les deux instruments, souligne l'importance des conditions expérimentales utilisées.

La mesure de la totalité de l'euporium sous la forme EuO⁺, alors que la réaction de transfert d'atome O à partir du CO₂ est endothermique ($\Delta_r H = +142,1 \pm 18 \text{ kJ.mol}^{-1}$), indique une nouvelle fois que l'énergie cinétique des ions Eu⁺ permet le franchissement de la barrière thermodynamique de la réaction.

D'après ces observations, O₂, N₂O et CO₂ ne permettent pas la suppression d'interférences isobariques entre les lanthanides. Aucune différence significative de réactivité n'a en effet pu être mise en évidence entre les cinq ions Ln⁺, malgré des données thermodynamiques et cinétiques qui le laissent prévoir. Le type de réactivité ayant réellement lieu dans la cellule de l'ICP-MS diffère en effet des résultats rapportés dans la littérature pour l'ICP/SIFT-MS. Ceci met en évidence l'importance de contrôler parfaitement l'énergie des ions et les conditions de pression dans la cellule de collision-réaction pour maîtriser la réactivité.

La formation de EuO⁺ dans la cellule de l'ICP-MS X7, lors de l'utilisation de O₂ ou CO₂, alors que la réaction de transfert d'atome O est endothermique, permet d'estimer à environ 140 kJ.mol⁻¹ la participation de l'énergie cinétique des ions au franchissement de la barrière thermodynamique de la réaction.

Apport de l'énergie cinétique des ions à la réactivité. Pour les conditions opératoires utilisées (Configuration n°1, Tableau 6.2), l'énergie des ions à leur entrée dans la zone de réaction, est entièrement déterminée par le potentiel V_H , fixé ici à +5 V. Les résultats du chapitre précédent, pour l'ion ¹⁴⁷Sm⁺ de masse similaire, permettent d'évaluer à $8,5 \pm 0,8 \text{ eV}$, l'énergie correspondante, E_{Lab} , de l'ion ¹⁵³Eu⁺ dans le référentiel du laboratoire.¹

L'énergie réellement mise en jeu lors de l'interaction d'un ion et d'une molécule de gaz, doit en fait être exprimée dans le référentiel du Centre de Masse (CM) correspondant. Pour les cas considérés ici du cation euporium en interaction avec O₂ et CO₂, l'énergie translationnelle, E_{CM} ,² exprimée dans ce référentiel, prend respectivement des valeurs comprises entre 140 ± 15 et $180 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$, qui permettent le franchissement des barrières énergétiques des deux réactions endothermiques ($\Delta_r H = +108,7 \pm 18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le cas de O₂ et $\Delta_r H = +142,1 \pm 18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le cas de CO₂). L'observation, dans les deux cas, du produit de réaction EuO⁺ s'en trouve justifiée.

La valeur minimale de l'énergie de l'ion ¹⁵³Eu⁺ accessible dans le référentiel du laboratoire ($E_{Lab} = 4,9 \pm 0,8 \text{ eV}$) est obtenue pour le potentiel V_H fixé à +10 V. L'énergie correspondante dans le référentiel CM est alors de 85 ± 15 et $110 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivement pour O₂ et CO₂, deux valeurs qui sont légèrement inférieures aux barrières endothermiques des réactions. Aucun oxyde d'euporium n'est en effet observé pour cette valeur de V_H , mais les signaux mesurés sont tellement instables que ce potentiel ne pourrait pas être utilisé dans le cadre de mesures. La contribution de l'énergie translationnelle des ions devient d'autre part déjà suffisante pour permettre le franchissement des barrières endothermiques pour V_H fixé à +9 V.

¹Pour rappel : $E_{Lab} = E_{source} + V_P - \alpha V_H$

² $E_{CM} = \frac{M_{gaz}}{M_{gaz} + M_{ion}} \times E_{Lab}$

Cet apport minimal de l'énergie translationnelle des ions à la réaction est essentiellement dû à l'expansion des ions et au potentiel V_P du plasma. Ces valeurs sont conformes au 20 kcal.mol^{-1} , *i.e.* 85 kJ.mol^{-1} , rapportés par D.K. Bohme et caractéristiques des cellules de réaction qui équipent les ICP-MS [148]. L'exemple de la réaction de Eu^+ avec CO_2 montre que cette contribution énergétique extérieure peut même être augmentée à 140 kJ.mol^{-1} à partir de la valeur fixée pour le potentiel V_H .

L'application de la relation entre l'énergie des ions et le potentiel V_H permet d'expliquer l'observation du produit EuO^+ , lors de l'introduction des gaz O_2 et CO_2 , alors que les deux réactions de transfert d'atome O correspondantes sont endothermiques. Cet exemple montre l'importance de la participation de la composante translationnelle de l'énergie des ions à la réactivité dans la cellule d'un ICP-MS.

8.1.1.2 Cas de NH_3

Un comportement inattendu, à notre connaissance encore jamais mentionné dans la littérature, a en revanche été observé avec l'ammoniac. Le gadolinium réagit avec NH_3 de façon très spécifique au contraire des autres lanthanides. La Figure 8.1 présente cette différence de réactivité à partir d'un graphe en échelle semi-logarithmique. Une faible quantité d'indium (2 ppb), non réactif avec l'ammoniac, a été ajoutée aux solutions monoélémentaires de lanthanide utilisées, afin de pouvoir suivre le signal de son isotope ^{115}In . Cela permet d'évaluer la diminution de l'intensité liée au phénomène de dispersion collisionnelle, observé sur l'ICP-MS Q X7 lors de l'introduction de n'importe quel gaz.

Il apparaît que l'euporium suit de très près le signal de ^{115}In , témoignant ainsi de sa très faible réactivité. Le gadolinium perd au contraire plus de 98 % de son signal dès l'introduction de NH_3 dans la cellule, permettant d'envisager l'ammoniac pour la résolution de l'interférence entre l'euporium et le gadolinium. Les trois autres lanthanides présentent des réactivités intermédiaires, comme cela était déjà le cas avec les autres gaz (*c.f.* Tableau 8.1).

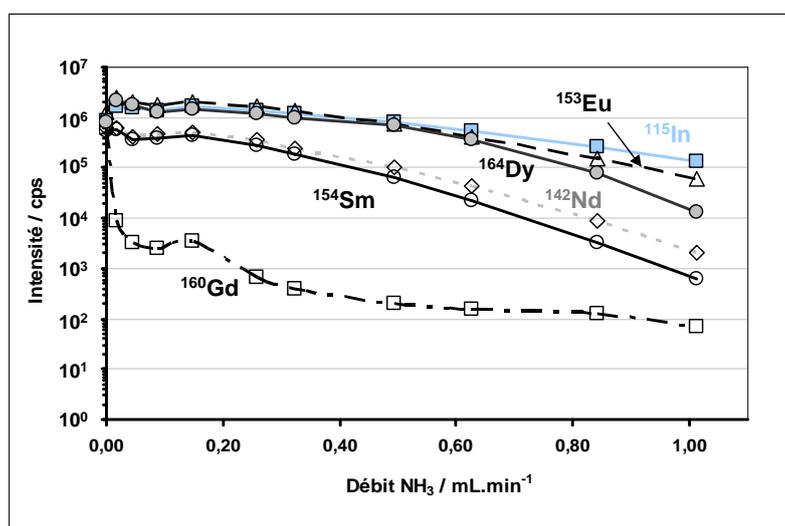


FIG. 8.1 – Effet de l'ajout de NH_3 dans la cellule de collision de l'ICP-MS X7 sur l'intensité du signal des ions atomiques Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ pour des solutions monoélémentaires à 10 ppb. Le suivi du signal de ^{115}In , non réactif, permet d'évaluer la diminution de l'intensité, relative au phénomène de dispersion collisionnelle, consécutif à l'introduction d'un gaz dans la cellule de l'X7.

Les produits formés sont, pour les cinq lanthanides, essentiellement des adduits, pouvant aller jusqu'à la fixation de cinq, voire six molécules d'ammoniac sur l'ion Gd^+ . La Figure 8.2 donne le spectre

de masse d'une solution de gadolinium, obtenu en présence de NH_3 à $0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la cellule de réaction de l'ICP-MS X7. Les adduits successifs peuvent y être observés, avec une prédominance nette pour l'espèce à cinq molécules d'ammoniac, $\text{Gd}(\text{NH}_3)_5^+$. L'adduit $\text{Gd}(\text{NH}_3)_6^+$ est également formé, mais en quantité moindre. Pour ce dernier, le massif isotopique complet du gadolinium n'apparaît pas sur le spectre, du fait des limitations du quadripôle, qui ne permet pas de voir les espèces de rapport m/z supérieur à 259,5.

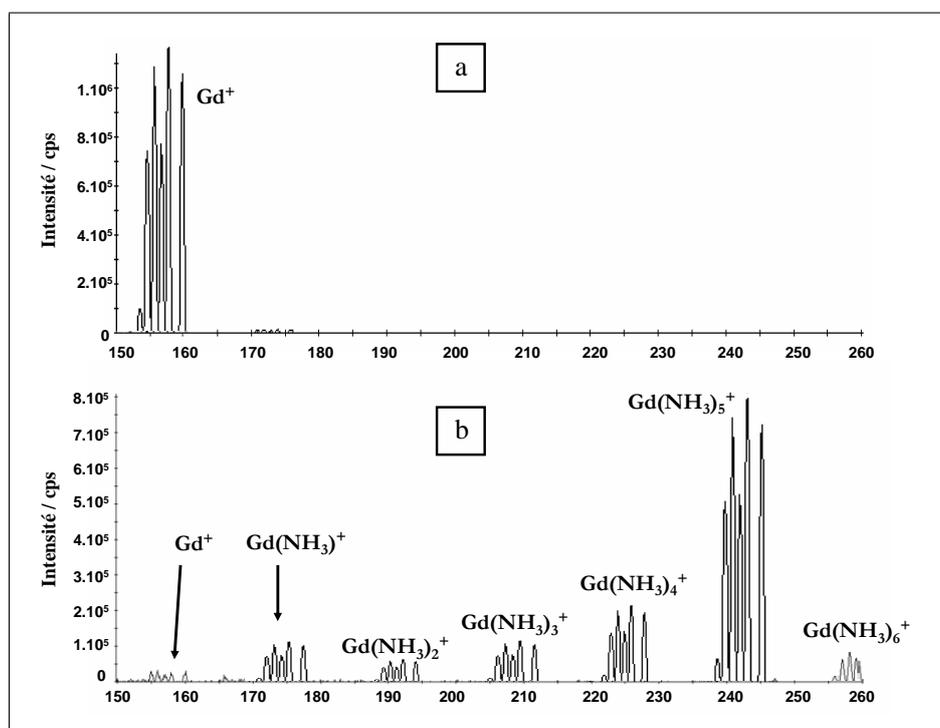


FIG. 8.2 – Spectre d'une solution Spex de gadolinium 10 ppb obtenu sur l'ICP-MS X7.
 a) En l'absence de gaz b) En présence de NH_3 à $0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la cellule de réaction.

D'après cette étude préliminaire, la différence de comportement de Eu^+ et Gd^+ avec NH_3 est encourageante pour la résolution des interférences isobariques Eu/Gd . Aucune donnée thermodynamique et/ou cinétique n'est cependant disponible dans la littérature concernant ces réactions de formation d'adduits et les enthalpies de réaction associées ne peuvent donc pas être déterminées.

8.1.2 Conclusion sur la réactivité observée dans la cellule de l'X7

La réactivité des cinq lanthanides Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ , dans la cellule de l'ICP-MS X7, avec des gaz (O_2 , N_2O et CO_2) pour lesquels des données thermodynamiques et cinétiques avaient déjà été publiées, a été observée. Alors que pour O_2 et CO_2 , les enthalpies de réaction et les constantes cinétiques associées, permettaient d'envisager leur utilisation dans le cadre de la résolution de certaines interférences isobariques (notamment Eu/Sm et Eu/Gd), la densité de gaz élevée dans la cellule de l'X7 et l'énergie cinétique des ions sont à l'origine de réactivités non prévisibles. Aucun de ces trois gaz ne peut donc être utilisé pour résoudre les interférences évoquées précédemment, puisque les différences de réactivité ne sont pas suffisamment marquées.

Le franchissement de barrières thermodynamiques par l'intermédiaire de l'énergie cinétique trans-

lationnelle des ions a pu être observée, d'après la formation du produit EuO^+ selon les réactions endothermiques de l'ion Eu^+ avec O_2 et CO_2 . L'application de la relation déterminée au chapitre précédent quant à la dépendance de l'énergie des ions avec le potentiel V_H permet de quantifier cet apport d'énergie.

L'ammoniac a montré un comportement différent des autres gaz, en formant d'une part essentiellement des adduits et en présentant d'autre part une différence de comportement manifeste avec les ions Eu^+ et Gd^+ . Afin de quantifier cet écart dans la réactivité, une étude de la cinétique de ces réactions a été envisagée, selon une méthodologie expérimentale similaire à celle utilisée avec la technique ICP-SIFT-MS (*c.f.* Chapitre 2). Elle a été menée dans un premier temps sur l'ICP-MS Q X7, puis sur l'ICP-MS MC Isoprobe, afin de voir l'influence de la pression existant dans la cellule sur la réactivité et sur les produits formés. Les cinq lanthanides précédemment évoqués ont été pris en compte, dans le but de démontrer une éventuelle périodicité de la réactivité sur la série en lien avec la configuration électronique du lanthanide.

8.2 Profils cinétiques

Des réactions successives sont envisagées pour interpréter la formation des adduits $\text{Ln}(\text{NH}_3)_i^+$, $i \in [1-6]$. Les équations différentielles qui leur sont associées sont obtenues à partir d'un modèle cinétique simple, où la diffusion des réactifs est négligée et où une cinétique du premier ordre est considérée, puisque la concentration du réactif neutre NH_3 est toujours largement supérieure à celles de l'ion atomique, $[\text{Ln}^+]$, et des ions produits, $[\text{Ln}(\text{NH}_3)_i^+]$ [15]. L'hypothèse de l'irréversibilité des réactions d'additions successives est aussi envisagée pour ajuster les données expérimentales et en extraire les constantes cinétiques k_i .

Le signal de l'ion monoatomique et ceux des ions produits ont été suivis en fonction du débit d'ammoniac. Le gaz réactif NH_3 utilisé a une pureté élevée (99,98 %), afin d'éviter toute réaction secondaire éventuelle. Le passage en échelle semi-logarithmique permet d'obtenir les profils cinétiques caractéristiques, avec une décroissance linéaire du signal de l'ion monoatomique, Ln^+ , selon une pente, $(k_1 l / \pi r^2 \bar{v}_g^2)$, dont la mesure permet de déterminer la constante cinétique k_1 , relative à la première réaction d'addition de NH_3 . Les paramètres l , r et \bar{v}_g correspondent respectivement à la longueur de la cellule, à son rayon intérieur et à la vitesse moyenne des ions dans la zone de réaction.

La connaissance de cette constante et l'ajustement, au moyen de la méthode des moindres carrés, des points expérimentaux par les solutions des équations différentielles des réactions successives, permettent ensuite de déterminer les constantes cinétiques (k_2 , k_3 , k_4, \dots) des réactions d'addition d'ordre supérieur.

8.2.1 Etude sur l'ICP-MS Q X7

Des solutions monoélémentaires à 10 ppb en lanthanide ont été utilisées pour cette étude, destinée à évaluer la faisabilité de la détermination de constantes cinétiques sur l'ICP-MS Q X7, selon le protocole expérimental utilisé sur ICP/SIFT-MS et rappelé au-dessus. Le débit d'ammoniac a été modifié entre 0 et $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, ce qui correspond à des débits moléculaires allant jusqu'à $3,9 \times 10^{17} \text{ molécule} \cdot \text{s}^{-1}$

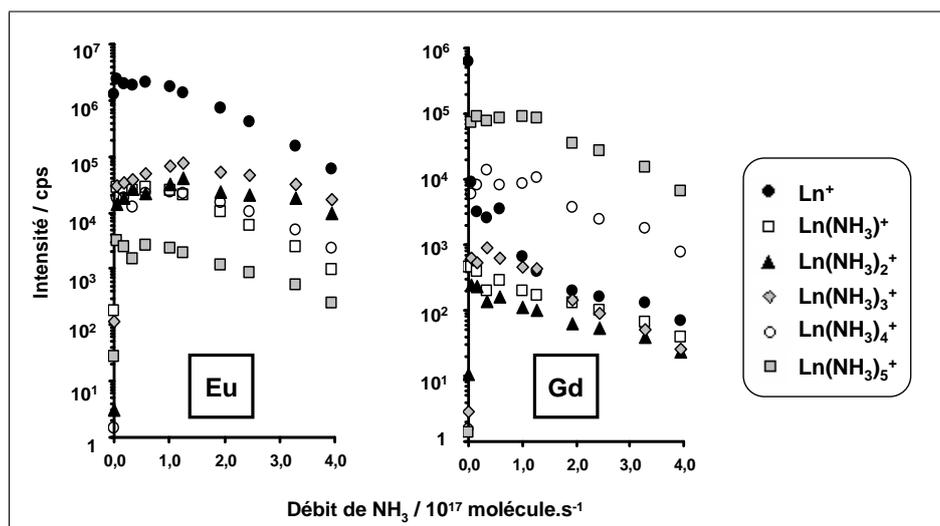
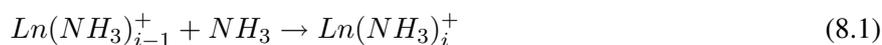


FIG. 8.3 – Profils de réaction obtenus sur l'ICP-MS X7 pour la réaction de Eu⁺ et Gd⁺ avec l'ammoniac.

8.2.1.1 Espèces formées

Les cinq lanthanides réagissent avec NH₃ pour donner exclusivement les adduits Ln(NH₃)_{*i*}⁺ selon la Réaction 8.1 ; aucune espèce protonée, LnH⁺, et aucun composé azoté, LnN⁺, n'a en effet été observé. Aucun transfert de charge n'est par ailleurs possible entre les cations Ln⁺ et NH₃, du fait de leur potentiel d'ionisation respectifs (PI(Ln) < 6,3 eV nettement inférieur à PI(NH₃) < 10,07 eV).



Il apparaît que le gadolinium réagit très rapidement avec l'ammoniac comme indiqué sur le graphe 8.3 : pour un débit de 0,25 mL.min⁻¹ (*i.e.* 1×10^{17} molécul.e.s⁻¹), moins de 1 % du gadolinium se trouve encore sous sa forme atomique, Gd⁺. Jusqu'à cinq molécules d'ammoniac se sont fixées successivement sur l'ion Gd⁺ pour former principalement les espèces Gd(NH₃)₄⁺ et Gd(NH₃)₅⁺.

L'euprimum présente un comportement totalement différent, puisque sa forme atomique, Eu⁺, reste toujours largement majoritaire. Il apparaît cependant que les adduits les plus stables sont, cette fois-ci, les espèce à deux et trois molécules d'ammoniac, Eu(NH₃)₂⁺ et Eu(NH₃)₃⁺.

La réactivité des trois autres lanthanides avec NH₃ est intermédiaire à celles de Eu⁺ et Gd⁺. Leur forme atomique, Ln⁺, représente encore plus de 50 % de leur signal à un débit de 0,6 mL.min⁻¹ (*i.e.* $2,5 \times 10^{17}$ molécul.e.s⁻¹). Pour ce qui est des espèces observées, le néodyme et le dysprosium se stabilisent préférentiellement dans les formes Ln(NH₃)₄⁺ et Ln(NH₃)₅⁺, de façon similaire au gadolinium. Le samarium, quant à lui, présente un comportement identique à celui de l'euprimum, puisque les espèces à deux et trois molécules d'ammoniac apparaissent comme les plus stables (*c.f.* Tableau 8.2).

*Le suivi de l'intensité des différents ions Ln⁺ en fonction du débit de NH₃ confirme les premières observations de la réactivité des lanthanides dans la cellule de l'ICP-MS X7. La nette différence de comportement de Eu⁺ et Gd⁺ est de nouveau mise en évidence, et apparaît maximale pour un débit d'ammoniac fixé à 0,5 mL.min⁻¹, *i.e.* 2×10^{17} molécul.e.s⁻¹.*

Ln ⁺	Espèce majoritaire	Adduits les plus stables
Nd ⁺	Nd ⁺	Nd(NH ₃) ₄ ⁺ / Nd(NH ₃) ₅ ⁺
Sm ⁺	Sm ⁺	Sm(NH ₃) ₂ ⁺ / Sm(NH ₃) ₃ ⁺
Eu ⁺	Eu ⁺	Eu(NH ₃) ₂ ⁺ / Eu(NH ₃) ₃ ⁺
Gd ⁺	Gd(NH ₃) ₅ ⁺	Gd(NH ₃) ₄ ⁺ / Gd(NH ₃) ₅ ⁺
Dy ⁺	Dy ⁺	Dy(NH ₃) ₄ ⁺ / Dy(NH ₃) ₅ ⁺

TAB. 8.2 – Formes majoritaires et produits formés les plus stables pour la réaction, dans la cellule de l'IC-MS Q X7, des ions lanthanides Nd⁺, Sm⁺, Eu⁺, Gd⁺ et Dy⁺ avec NH₃.

8.2.1.2 Limitations de la méthode

L'observation des graphes relatifs à la réaction de Eu⁺ et Gd⁺ avec NH₃ (Figure 8.3) montre que l'équilibre cinétique est déjà atteint pour le plus faible débit d'ammoniac accessible, à 0,02 mL.min⁻¹ (*i.e.* 6,4 × 10¹⁵ molécule.s⁻¹). Dans le cas du gadolinium, il reste à ce moment-là déjà moins de 10 % de la forme atomique, alors que l'espèce Gd(NH₃)₅⁺ est largement majoritaire et représente plus de 85 % du signal total de l'élément.

La constante cinétique k_1 ne peut donc pas être évaluée à partir de la mesure de la décroissance linéaire du signal de l'ion monoatomique dans un graphe semi-logarithmique. Les valeurs de pression élevées existant dans la cellule de l'X7 sont de nouveau à l'origine de cette limitation.

La diminution de l'intensité des signaux des différentes espèces, observée par la suite à partir du débit à 0,04 mL.min⁻¹ (*i.e.* 1,7 × 10¹⁶ molécule.s⁻¹), n'est alors due qu'au phénomène de dispersion collisionnelle, associé à une fragmentation des adduits, et non à une quelconque réactivité. Les profils de Nd⁺, Sm⁺ et Dy⁺ présentent alors pour seul intérêt la mise en évidence des espèces formées les plus stables, qui sont indiquées dans le Tableau 8.2.

A la vue des profils de réaction obtenus, il apparaît clairement que l'utilisation de l'ICP-MS Q X7 dans le cadre de la détermination de vitesses de réaction n'est pas adaptée. Le nombre élevé de collisions subies par les ions dans la cellule constitue un obstacle majeur pour ce type d'études.

8.2.1.3 Conclusion sur le potentiel de l'ICP-MS Q X7 pour des études cinétiques

Afin de pouvoir accéder à des débits moléculaires d'ammoniac plus faibles (*i.e.* < 6 × 10¹⁵ molécule.s⁻¹), et ainsi observer la formation progressive des différents adduits, une étude identique a été réalisée en utilisant un mélange NH₃/He, à 1 % en ammoniac. L'amélioration souhaitée n'a malheureusement pas été obtenue, puisque les collisions avec l'hélium, injecté dans la cellule en même temps que l'ammoniac, provoquent la fragmentation des adduits formés avec NH₃ et masquent les réactions étudiées.

Cela a cependant permis de mettre en évidence que les molécules NH₃ ne sont que faiblement liées aux ions Ln⁺ dans les adduits Ln(NH₃)_{*i*}⁺. Des interactions de type électrostatique peuvent être envisagées pour expliquer ces observations.

L'utilisation d'un gaz réactif dilué dans l'hélium pourrait en revanche être envisagée pour étudier la cinétique de réactions menant à la formation d'espèces avec des liaisons covalentes, suffisamment stables pour résister aux collisions avec les atomes d'hélium.

La limitation évoquée ci-dessus est finalement due à la pression trop élevée dans la cellule de

Débit NH ₃ [mL.min ⁻¹]	Débit moléculaire [10 ¹⁷ molécule.s ⁻¹]	Pression [mTorr]	N _{coll}
0,00	0,00	0,2	0
0,02	0,06	0,3	3
0,04	0,17	0,6	7
0,09	0,34	1,1	14
0,15	0,58	1,9	24
0,26	1,01	3,3	41
0,33	1,26	4,2	52
0,50	1,93	6,3	79
0,63	2,44	8,0	100
0,84	3,27	10,8	135
1,01	3,94	13,0	162

TAB. 8.3 – Pression dans la cellule de l’ICP-MS Q X7 et nombre minimal de collisions, N_{coll}, pour des débits de NH₃ compris entre 0 et 1,01 mL.min⁻¹. La section efficace de NH₃ utilisée pour le calcul de N_{coll} est prise dans le Tableau 5.1. Pour rappel, 1 mTorr = 0,13328 Pa.

l’ICP-MS X7. Celle-ci conduit à un nombre trop important de collisions subies par les ions, incompatible avec la détermination des cinétiques de réaction. La section efficace de collision de NH₃, calculée d’après le modèle des sphères dures et reportée dans le Tableau 5.1, permet d’évaluer ce nombre de collision, N_{coll}. Le Tableau 8.3 synthétise ces informations pour les débits d’ammoniac utilisés ici. Il faut rappeler que la valeur calculée pour N_{coll} n’est qu’une limite inférieure du nombre de collisions réellement subies par les ions lors de leur traversée de la cellule (*c.f.* Chapitre 5). Il apparaît ainsi qu’à partir de 0,04 mL.min⁻¹ d’ammoniac (*i.e.* 1,7×10¹⁶ molécule.s⁻¹), les ions subissent déjà une dizaine de collisions, alors que la détermination des constantes cinétiques nécessiterait des conditions quasi monocollisionnelles.

Le même protocole expérimental a alors été appliqué à l’ICP-MS MC du laboratoire, pour lequel la pression dans la cellule est 100 fois plus faible. Cela devrait permettre d’accéder à des profils de réaction similaires à ceux obtenus par la technique ICP/SIFT-MS.

8.2.2 Etude sur sur l’ICP-MS MC Isoprobe

Le débit d’ammoniac a été modifié dans la gamme [0;1,4 mL.min⁻¹], ce qui correspond à des débits moléculaires allant jusqu’à 5,6×10¹⁷ molécule.s⁻¹. Le calcul du nombre de collisions (*c.f.* Tableau 8.4) laisse cette fois penser que les profils cinétiques obtenus à partir de cet instrument permettront de déterminer les constantes k_i . N_{coll} est en effet encore inférieur à la dizaine de collisions pour le débit maximal d’ammoniac utilisé, *i.e.* 1,38 mL.min⁻¹. Le régime monocollisionnel est donc approché pour les premiers débits considérés.

8.2.2.1 Adaptation de la méthode ICP/SIFT-MS

Afin de vérifier la validité des résultats obtenus au moyen de l’ICP-MS MC du laboratoire, les réactivités avec l’ammoniac des ions monoatomiques de l’argent et du ruthénium ont été examinées. Ag⁺ et Ru⁺ font partie des rares éléments, dont les réactions de formation d’adduits avec NH₃ ont été étudiées et pour lesquelles des données ICP/SIFT-MS sont disponibles dans littérature [59, 61]. Les profils de réaction

Débit NH ₃ [mL.min ⁻¹]	Débit moléculaire [10 ¹⁷ molécule.s ⁻¹]	Pression [10 ⁻² mTorr]	N _{coll}
0,00	0,00	6	0
0,11	0,45	6,8	2
0,17	0,67	7,3	2
0,22	0,90	7,5	2
0,28	1,12	8,3	2
0,33	1,34	8,6	2
0,39	1,57	9,2	3
0,47	1,90	9,9	3
0,55	2,24	10,6	3
0,66	2,69	11,9	3
0,75	3,02	12,5	4
0,83	3,36	13,4	4
0,97	3,92	14,0	4
1,11	4,48	15,3	4
1,24	5,04	16,4	5
1,38	5,60	18,0	5

TAB. 8.4 – Pression dans la cellule de l’ICP-MS MC Isoprobe et nombre minimal de collisions, N_{coll}, pour des débits de NH₃ compris entre 0 et 1,4 mL.min⁻¹. La section efficace de NH₃ utilisée pour le calcul de N_{coll} est prise dans le Tableau 5.1. Pour rappel, 1 mTorr = 0,13328 Pa.

déterminés au moyen de l’ICP-MS MC Isoprobe sont reportés ici. Les constantes cinétiques des réactions successives d’addition de NH₃ en ont été déduites à partir d’un ajustement des points expérimentaux par les solutions des équations différentielles associées aux réactions considérées.

Comme abordé précédemment, la détermination de la constante cinétique k_1 , correspondant à la première réaction de l’ion monoatomique M⁺ avec le gaz réactant, passe par la mesure de la pente de la décroissance linéaire du signal de M⁺ dans un graphe semi-logarithmique. Le coefficient de proportionnalité, $lk_1/\pi r^2 \bar{v}_i^2$, fait intervenir la vitesse moyenne des ions dans la zone de réaction, \bar{v}_i , qui dans le cas de l’ICP/SIFT-MS, est reliée à la vitesse axiale moyenne du gaz vecteur \bar{v}_g [30, 58]. Ce gaz, chimiquement inerte, impose aux ions une vitesse d’ensemble, qui s’exprime simplement en fonction de son débit, fixé au début de l’étude.

Pour reproduire ce protocole expérimental sur l’ICP-MS MC, il faut cependant tenir compte de la différence majeure entre les deux techniques. L’étape de thermalisation n’existe pas sur l’ICP-MS MC, en amont de la zone de réaction, et aucun gaz vecteur n’est par conséquent utilisé. La vitesse moyenne des ions doit alors être évaluée par une autre méthode afin de pouvoir ensuite déduire la constante cinétique k_1 .

Vitesse moyenne des ions. Les réactions de plusieurs ions monoatomiques, M⁺, avec différents gaz (O₂, N₂O, NH₃), pour lesquelles des données cinétiques avaient déjà été déterminées par ICP/SIFT-MS, ont servi de point de départ à la détermination de cette vitesse moyenne des ions, \bar{v}_i , dans la zone de réaction.

La mesure, dans un graphe semi-logarithmique, de la pente $lk_1/\pi r^2 \bar{v}_i^2$ de la décroissance linéaire du signal de l’ion M⁺, observée pour chaque système « ion-gaz » considéré, associée à la connaissance de la constante cinétique k_1 de la réaction impliquée, permet d’accéder à une estimation de \bar{v}_i . L’erreur

réalisée sur la mesure de la pente de la décroissance est inférieure à 10 %. L'incertitude qui en résulte pour la détermination des vitesses v_i est ainsi évaluée entre 5 et 10 %.

Les paramètres connus pour modifier l'énergie cinétique des ions (*c.f.* Chapitre 6) ont été fixés, afin de ne pas biaiser l'évaluation des valeurs v_i (Tableau 8.5). Les mesures ont ainsi été réalisées pour une puissance RF de 1350 W et un débit de nébulisation de 0,72 L.min⁻¹, avec une torche écranée et positionnée à une distance fixe du cône échantillonneur.

La valeur moyenne de ces vitesses, $\bar{v}_i = 4,28 \times 10^4$ cm.s⁻¹, utilisée par la suite pour l'étude de la cinétique des réactions entre les lanthanides et NH₃, est estimée à ± 20 %. Cette incertitude pour \bar{v}_i correspond à l'écart-type sur les 11 déterminations de v_i . Alors que les valeurs de constantes obtenues au moyen des études par ICP/SIFT-MS sont données à ± 30 %, avec une incertitude pour la vitesse induite par le gaz vecteur estimée à ± 5 % (*c.f.* Chapitre 2), la plus grande incertitude sur la valeur de \bar{v}_i , dans le cas de l'ICP-MS MC, accroît l'erreur sur la mesure des constantes. Ce n'est cependant pas un problème pour l'étude réalisée ici, car le but de ce travail n'est pas une détermination de valeurs absolues, mais la quantification de la différence de réactivité observée entre plusieurs ions pour le même gaz.

Réaction	k_1 [cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹]	Référence	Pente mesurée [(molécule.s ⁻¹) ⁻¹]	Vitesse v_i [10 ⁴ cm.s ⁻¹]
Sr ⁺ + N ₂ O → SrO ⁺ + NO	$6,30 \times 10^{-11}$	[138]	$1,50 \times 10^{-17}$	3,22
Rh ⁺ + N ₂ O → RhO ⁺ + NO	$4,00 \times 10^{-13}$	[138]	$8,90 \times 10^{-20}$	3,34
Ag ⁺ + N ₂ O → AgO ⁺ + NO	$1,20 \times 10^{-13}$	[138]	$2,80 \times 10^{-20}$	3,26
Pd ⁺ + N ₂ O → PdO ⁺ + NO	$8,70 \times 10^{-13}$	[138]	$9,10 \times 10^{-20}$	4,87
Ba ⁺ + N ₂ O → BaO ⁺ + NO	$2,4 \times 10^{-10}$	[138]	$4,15 \times 10^{-17}$	3,78
Mo ⁺ + O ₂ → MoO ⁺ + O	$7,5 \times 10^{-11}$	[29]	$9,60 \times 10^{-18}$	4,40
Pd ⁺ + O ₂ → PdO ⁺ + O	$9,10 \times 10^{-14}$	[29]	$8,00 \times 10^{-21}$	5,31
Sm ⁺ + O ₂ → SmO ⁺ + O	$2,80 \times 10^{-10}$	[31]	$2,63 \times 10^{-17}$	5,14
Gd ⁺ + O ₂ → GdO ⁺ + O	$4,90 \times 10^{-10}$	[31]	$4,23 \times 10^{-17}$	5,36
Ru ⁺ + NH ₃ → Ru(NH ₃) ⁺	$7,7 \times 10^{-12}$	[59]	$8,62 \times 10^{-19}$	4,71
Ag ⁺ + NH ₃ → Ag(NH ₃) ⁺	$2,6 \times 10^{-12}$	[61]	$4,73 \times 10^{-19}$	3,69
			\bar{v}_i	4,28 ± 0,81

TAB. 8.5 – Vitesses v_i des ions dans la zone de réaction de l'ICP-MS MC Isoprobe, déterminées à partir de la pente, $lk_1/\pi r^2 v_i^2$, de la décroissance linéaire de leur signal dans un graphe semilogarithmique et des constantes cinétiques k_1 , mesurées par ICP/SIFT-MS. La longueur l et le rayon interne r de la cellule valent respectivement 29,6 cm et 0,2 cm. L'incertitude sur la mesure de la pente de la décroissance est inférieure 10 % et celle qui en résulte pour la détermination des vitesses v_i est évaluée entre 5 et 10 %. L'incertitude sur la valeur moyenne \bar{v}_i correspond à l'écart-type sur les 11 déterminations de v_i .

L'accès à des constantes absolues serait de toute façon inenvisageable sur cet instrument, puisque l'état des ions dans la zone de réaction ne peut pas être contrôlé précisément, notamment en ce qui concerne leur distribution électronique. La méconnaissance de l'énergie cinétique des ions dans la zone de réaction reste cependant, d'après les résultats qui ont pu être établis pour l'ICP-MS X7, le paramètre à l'origine de l'incertitude la plus importante sur les valeurs déterminées. Les masses voisines des cinq lanthanides permettent ici de s'affranchir de cette inconnue, puisque les ions Ln⁺ présentent alors une énergie cinétique

semblable dans la cellule de réaction, rendant possible la comparaison de leurs constantes cinétiques.

La vitesse moyenne des ions dans la zone de réaction est définie, dans le cas de l'ICP/SIFT-MS, par celle du gaz vecteur. L'inexistence de l'étape de thermalisation du faisceau d'ions dans le cas de l'ICP-MS MC Isoprobe nécessite d'utiliser une autre méthode de détermination de \bar{v}_i . La comparaison des données cinétiques ICP/SIFT-MS, publiées pour différentes réactions, et des réactivité correspondantes observées sur l'Isoprobe, permet de s'affranchir de cette différence majeure entre les deux instruments et d'accéder à une valeur moyenne pour v_i : $(4,28 \pm 0,81) \times 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$.

Cette estimation de \bar{v}_i est utilisée par la suite, dans le cadre de l'étude de la réactivité des ions Ln^+ avec NH_3 , pour la détermination des constantes cinétiques, associées aux réactions de formation d'adduits qui sont observées sur l'ICP-MS X7. Les réactions des ions Ag^+ et Ru^+ avec l'ammoniac, pour lesquelles des données cinétiques ont déjà été publiées, doivent permettre de valider l'utilisation de l'ICP-MS MC pour l'étude de la cinétique des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse.

Profil de la réaction de l'Argent avec NH_3 . L'étude de la cinétique des réactions de l'ion Ag^+ avec l'ammoniac a déjà été réalisée par l'équipe de D.K. Bohme au moyen de la technique ICP/SIFT-MS [61]. Il a été observé que l'argent réagit de façon limitée avec NH_3 ($k_1=2,60 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$) pour former plusieurs adduits selon des réactions d'additions successives, l'espèce majoritaire étant $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

On peut comparer sur la Figure 8.4 le profil de réaction obtenu sur ICP/SIFT-MS avec celui déterminé sur l'ICP-MS Isoprobe. Il apparaît que l'évolution des différentes espèces $\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^+$, formées dans la cellule lorsque le débit d'ammoniac augmente, est très proche sur les deux instruments. Cela semble confirmer les potentialités de l'ICP-MS MC du laboratoire pour les études de cinétiques de réactions.

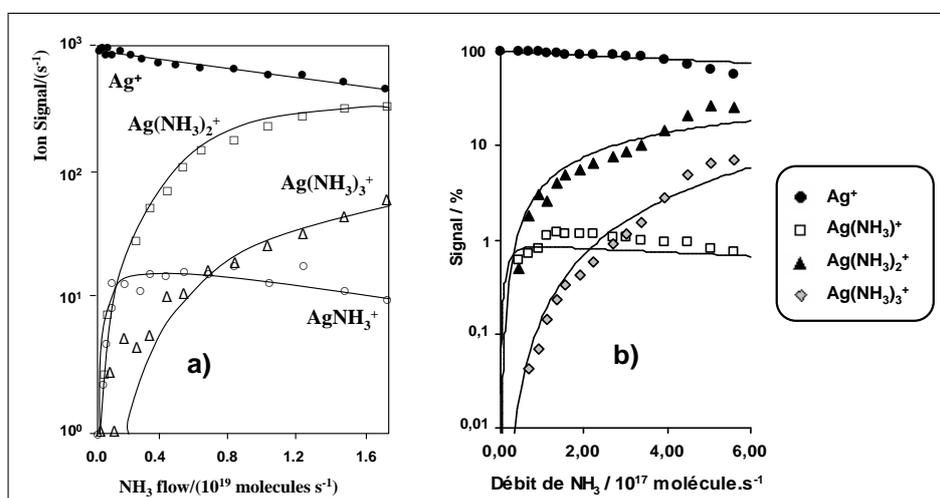


FIG. 8.4 – Profils cinétiques pour la réaction de Ag^+ avec l'ammoniac, obtenus sur a) ICP/SIFT-MS et b) ICP-MS MC Isoprobe. La Figure a) est tirée de la Référence [61].

Le décalage d'unités, observé sur l'axe des ordonnées des deux graphes, s'explique par les conceptions instrumentales différentes des deux appareils. Pour le spectromètre ICP/SIFT, l'analyse en masse est réalisée au moyen d'un quadripôle. Ainsi à chaque valeur du débit de gaz réactant, les intensités mesurées peuvent être directement reportées sur le graphe car elles reflètent réellement les proportions des différentes espèces formées dans la cellule. Ce n'est en revanche pas le cas avec l'ICP-MS MC Isoprobe, qui utilise un secteur magnétique pour séparer les ions et la cellule de collision pour préalablement les focaliser en

énergie. Lorsque le débit de gaz réactant augmente, l'évolution de l'intensité d'une espèce ne traduit donc pas seulement son éventuelle réactivité, mais également la focalisation temporelle du faisceau d'ions. Afin de s'affranchir de cette limitation instrumentale, il est donc nécessaire de considérer, pour chaque débit de gaz, la proportion relative des différentes espèces, exprimée en % sur le graphe.

La gamme de débits moléculaires d'ammoniac, reportés en abscisses du profil cinétique réactionnel, est par ailleurs caractéristique des dimensions de la zone de réaction. Cette gamme est ainsi plus faible dans le cas de l'ICP-MS MC, où la cellule de collision-réaction est plus courte que le tube de l'ICP/SIFT-MS, afin que la densité moléculaire de gaz dans la zone de réaction soit similaire dans les deux cas.

Les constantes cinétiques des réactions d'addition de NH₃ ayant lieu dans la cellule de l'ICP-MS MC ont alors été déterminées à partir de ce profil, en utilisant la valeur de \bar{v}_i déterminée précédemment. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 8.6. Les valeurs de la littérature pour l'interaction de Ag⁺ avec NH₃ [61] y sont également reportées pour comparaison.

Il apparaît que les constantes cinétiques déterminées ici suivent la même tendance que les valeurs ICP/SIFT-MS reportées par Shoeib *et al.*. Une surestimation systématique de celles-ci est cependant observée. Cela traduit une réactivité exaltée, conséquence directe de la contribution de l'énergie des ions à l'énergie de la réaction et du nombre de collisions dans la cellule qui s'écarte légèrement des conditions monocollisionnelle ($N_{coll}(\text{ICP-MS MC}) \approx 5$), comme précédemment évoqué. Cet effet de l'énergie des ions sur la réactivité confirme qu'il n'est pas possible de déterminer des constantes cinétiques absolues lorsque l'étape de thermalisation des ions par un gaz tampon ne se fait pas en amont de la zone de réaction.

	k_1	k_2	k_3
ICP/SIFT-MS	$2,60 \times 10^{-12}$	$1,00 \times 10^{-10}$	$1,90 \times 10^{-12}$
ICP-MS MC Isoprobe	$3,5 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-10}$	$7,1 \times 10^{-12}$

TAB. 8.6 – Comparaison des constantes cinétiques des réactions successives de formation d'adduits de l'ion Ag⁺ avec l'ammoniac, déterminées sur l'ICP-MS MC Isoprobe et l'ICP/SIFT-MS [61]. Les constantes k_i sont exprimées en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹. L'incertitude sur les valeurs ICP/SIFT-MS est de $\pm 30\%$, alors que celle sur les constantes déterminées ici est de $\pm 50\%$.

Profil de la réaction du Ruthénium avec NH₃. Le cas de l'interaction de l'ion Ru⁺ avec l'ammoniac a également été étudié dans la littérature par ICP/SIFT-MS [59]. Le même type de réactions que celles considérées précédemment conduit là encore à la formation d'adduits, Ru(NH₃)_{*i*}⁺. La Figure 8.5 donne les profils ICP/SIFT-MS et ICP-MS MC Isoprobe des espèces formées.

Comme pour l'argent, ces deux profils réactionnels sont très semblables : les mêmes adduits sont formés dans les cellules des deux appareils, et ce dans des proportions similaires, lorsque le débit de NH₃ augmente. L'espèce la plus stable est, dans les deux cas, l'adduit à quatre molécules d'ammoniac ; Ru(NH₃)₄⁺ devient la forme majoritaire sous laquelle se trouve le ruthénium pour des débits moléculaires supérieurs à $0,6 \times 10^{19}$ molécule.s⁻¹ sur l'ICP/SIFT-MS et à 5×10^{17} molécule.s⁻¹ sur l'ICP-MS MC.

Il faut tout de même noter ici une différence entre les Figures 8.5 a) et b), qui n'apparaissait pas dans le cas de l'argent. La décroissance du signal de l'ion Ru⁺, donnée par les mesures sur ICP-MS MC, n'est pas linéaire sur la totalité de la gamme des débits d'ammoniac. Une courbure, caractéristique de la

présence d'états excités avec des réactivités différentes de celle de l'état fondamental [59], est en effet observée à partir de 4×10^{17} molécule.s⁻¹. Ce phénomène est d'autre part amplifié par la contribution de l'énergie cinétique des ions à l'énergie de la réaction.

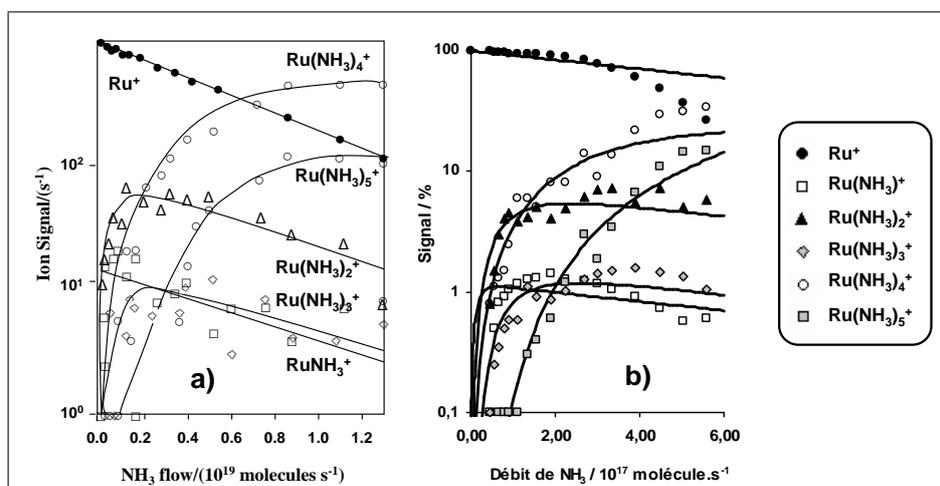


FIG. 8.5 – Profils cinétiques pour la réaction de Ru⁺ avec l'ammoniac, obtenus sur a) ICP/SIFT-MS et b) ICP-MS MC Isoprobe. La Figure a) est tirée de la Référence [59].

La mesure de la pente initiale de la décroissance de Ru⁺ permet cependant de donner pour la constante k_1 , la valeur $6,4 \times 10^{-12}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, proche de celle rapportée dans la littérature ($7,70 \times 10^{-12}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹). La constante k_1 calculée ici est inférieure à la donnée SIFT, du fait de la valeur choisie pour la vitesse moyenne \bar{v}_i , légèrement supérieure à la vitesse v_i déterminée pour Ru⁺ ($4,71 \times 10^4$ cm.s⁻¹), ce qui n'était pas le cas pour l'ion Ag⁺ (c.f. Tableau 8.5).

Le Tableau 8.7 regroupe les constantes cinétiques k_i des réactions successives d'ordre supérieur, déterminées sur l'ICP/SIFT-MS et l'ICP-MS MC. Là encore, les mesures par ICP-MS MC surestiment les constantes obtenues pour des ions thermalisés. L'évaluation de la constante k_5 , à environ un ordre de grandeur au-dessus de la valeur ICP/SIFT-MS, peut témoigner d'une meilleure stabilité de l'adduit Ru(NH₃)₅⁺ pour la gamme de pressions partielles utilisées dans la cellule de l'ICP-MS MC.

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
ICP/SIFT-MS	$7,70 \times 10^{-12}$	$3,60 \times 10^{-10}$	$5,30 \times 10^{-11}$	$3,60 \times 10^{-10}$	$2,00 \times 10^{-12}$
ICP-MS MC Isoprobe	$6,4 \times 10^{-12}$	$5,5 \times 10^{-10}$	$9,7 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$

TAB. 8.7 – Comparaison des constantes cinétiques des réactions successives de formation d'adduits de l'ion Ru⁺ avec l'ammoniac, déterminées sur l'ICP-MS MC Isoprobe et l'ICP/SIFT-MS [59]. Les constantes k_i sont exprimées en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹. L'incertitude sur les valeurs ICP/SIFT-MS est de ± 30 %, alors que celle sur les constantes déterminées ici est de ± 50 %.

Les mesures par ICP/SIFT-MS ont mis en évidence une réactivité particulière pour Ru⁺ avec NH₃. Il a été établi qu'un changement de spin de Ru⁺ lors de la formation de Ru(NH₃)₄⁺ est à l'origine d'une meilleure stabilité de cet adduit, conduisant à une constante cinétique k_4 plus élevée que prévu [59]. La valeur de k_3 constitue alors un minimum dans l'évolution des constantes cinétiques des réactions successives, à la différence de ce qui peut être observé pour d'autres ions [36, 61]. Ce caractère particulier

de la réactivité de Ru⁺ est également mis en évidence au travers des mesures réalisées par ICP-MS MC. La valeur déterminée pour k_4 ($4,4 \times 10^{-10}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) est en effet nettement supérieure à k_3 ($9,7 \times 10^{-11}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹).

Les profils réactionnels, obtenus ici avec l'ICP-MS MC, sont similaires à ceux de la littérature, qui sont déterminés par ICP/SIFT. Les constantes cinétiques k_i , qui en sont déduites, surestiment cependant les données ICP/SIFT, du fait des différences existant entre les conditions expérimentales.

Il est intéressant de remarquer, que pour les deux cas de l'argent et du ruthénium examinés ici, l'écart sur la constante k_1 est en revanche assez faible, autour des 30 %. Cela constitue un atout majeur pour justifier l'utilisation du spectromètre de masse multi-collection du laboratoire dans le cadre d'études visant à interpréter la réactivité des ions, comme cela a été réalisé par la suite pour le cas de la réaction de l'ammoniac avec plusieurs lanthanides.

8.2.2.2 Application aux lanthanides (Nd, Sm, Eu, Gd et Dy)

La cinétique des réactions d'additions successives de NH₃ sur les cinq lanthanides Nd, Sm, Eu, Gd et Dy a été examinée sur l'ICP-MS MC, selon la méthode validée pour les cas de l'argent et du ruthénium. Des solutions monoélémentaires Spex à 200 ppb en lanthanide ont été utilisées pour établir les profils de réaction. Les paramètres de l'instrument pouvant jouer sur l'énergie cinétique des ions dans la zone de réaction ont été fixés aux mêmes valeurs que précédemment, afin de pouvoir utiliser la même valeur de \bar{v}_i pour l'évaluation des constantes cinétiques k_i (Tableau 8.8).

L'analyseur à secteur magnétique de l'Isoprobe permet par ailleurs d'accéder aux espèces de masse supérieure à 260 u et donc d'observer l'adduit Ln(NH₃)₆⁺ de l'isotope ¹⁶⁰Gd⁺ suivi dans cette étude, ce qui n'était pas possible avec l'ICP-MS Q X7.

	k_1	k_1/k_{cap}	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Nd	$1,6 \times 10^{-11}$	0,0079	$5,4 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$6,6 \times 10^{-11}$	$8,7 \times 10^{-11}$
Sm	$5,1 \times 10^{-12}$	0,0025	$2,2 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$	$5,6 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-13}$
Eu	$1,4 \times 10^{-12}$	0,0007	$9,1 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-12}$	/
Gd	$1,0 \times 10^{-10}$	0,0496	$3,2 \times 10^{-9}$	$6,0 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{-10}$	$6,1 \times 10^{-11}$
Dy	$2,8 \times 10^{-12}$	0,0014	$3,4 \times 10^{-10}$	$8,9 \times 10^{-10}$	$5,2 \times 10^{-10}$	$5,6 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-10}$

TAB. 8.8 – Constantes cinétiques, k_i , exprimées en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ et déterminées sur l'ICP-MS MC Isoprobe, pour les réactions successives de formation d'adduits des ions Nd⁺, Sm⁺, Eu⁺, Gd⁺ et Dy⁺ avec l'ammoniac. L'incertitude sur les valeurs est estimée à ± 50 %. Les conditions dans la zone de réaction sont $\bar{v}_i = 4,28 \times 10^4$ cm.s⁻¹, $l = 29,6$ cm et $T = 298$ K. L'efficacité, k_1/k_{cap} , de la première réaction d'addition de NH₃ sur l'ion monoatomique Ln⁺, fait intervenir la constante de collision, $k_{cap} = 2,02 \times 10^{-9}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, déterminée à partir de la méthode de la trajectoire paramétrée, développée par Su et Chesnavich [28].

L'évolution des proportions des différentes espèces formées, suite aux réactions d'addition successive de NH₃ sur les cinq ions Ln⁺ (Réaction 8.1), est représentée sur la Figure 8.6. Ces profils de réaction confirment les résultats précédemment obtenus sur l'ICP-MS Q X7. Le gadolinium présente en effet une réactivité très spécifique, avec une diminution rapide de l'intensité de son signal, contrairement à l'euporium, comme en témoignent les efficacités respectives, k_1/k_{cap} , évaluées à 0,0496 et 0,0007, où la constante de collision k_{cap} est déterminée à partir de la méthode de la trajectoire paramétrée ($\alpha(NH_3) =$

$2,26 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ et $\mu_D(\text{NH}_3) = 1,47 \text{ D}$ [28]. Ainsi pour un débit d'ammoniac de $2 \times 10^{17} \text{ molécule.s}^{-1}$, seulement 10 % du gadolinium se trouve encore sous sa forme libre Gd^+ , alors que plus de 99 % de l'euporium n'a pas réagi. Cet écart d'environ deux ordres de grandeur, observé entre les constantes cinétiques k_1 du gadolinium et de l'euporium, confirme que la résolution de l'interférence isobarique Eu/Gd par le gaz NH₃ est possible [77].

En ce qui concerne la première réaction d'addition de NH₃ sur les ions Nd^+ , Sm^+ et Dy^+ , les constantes cinétiques, déterminées à partir de la mesure de la pente de la décroissance du signal (respectivement $1,6 \times 10^{-11}$, $5,1 \times 10^{-12}$ et $2,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), sont là aussi conformes à la réactivité intermédiaire remarquée sur l'ICP-MS X7.

La Figure 8.6 montre que six molécules d'ammoniac peuvent se fixer sur Nd^+ , Sm^+ , Gd^+ et Dy^+ , alors que ces espèces n'étaient pas ou très peu observées sur l'ICP-MS X7. $\text{Gd}(\text{NH}_3)_6^+$ est même la forme qui stabilise le mieux ici l'ion gadolinium ; elle devient majoritaire à partir de $1,5 \times 10^{17} \text{ molécule.s}^{-1}$ d'ammoniac, jusqu'à représenter 95 % du gadolinium total pour les débits les plus élevés. L'espèce $\text{Eu}(\text{NH}_3)_6^+$ n'est en revanche pas observée.

De par ces résultats, la mesure de l'isotopie du gadolinium sur l'espèce $\text{Gd}(\text{NH}_3)_6^+$ semble a priori réalisable dans le cadre du programme COCOT. Cela ne sera néanmoins pas possible avec des solutions de combustible irradié, puisque les actinides présents dans les échantillons analysés viennent interférer la gamme de masse concernée. La mesure de l'isotopie de l'euporium sur l'ion Eu^+ est en revanche envisageable sans restriction.

Comme sur l'ICP-MS X7 (*c.f.* Tableau 8.2), chaque lanthanide, Ln^+ , est préférentiellement stabilisé sous une forme $\text{Ln}(\text{NH}_3)_i^+$ donnée, caractéristique de chacun d'eux (*c.f.* Tableau 8.9). La comparaison des deux tableaux montre qu'une molécule d'ammoniac supplémentaire vient se fixer sur l'ion Ln^+ lorsque la réaction a lieu dans la cellule de l'Isoprobe. Ainsi le néodyme et le dysprosium ont un comportement similaire à celui du gadolinium et se stabilisent cette fois plutôt sous la forme $\text{Ln}(\text{NH}_3)_6^+$, alors que les adduits à trois et quatre molécules de NH₃ sont prépondérants pour le samarium et l'euporium.

Ln⁺	Espèce majoritaire	Adduits les plus stables
Nd⁺	Nd ⁺	Nd(NH ₃) ₆ ⁺
Sm⁺	Sm ⁺	Sm(NH ₃) ₃ ⁺ / Sm(NH ₃) ₄ ⁺
Eu⁺	Eu ⁺	Eu(NH ₃) ₃ ⁺ / Eu(NH ₃) ₄ ⁺
Gd⁺	Gd(NH ₃) ₆ ⁺	Gd(NH ₃) ₅ ⁺ / Gd(NH ₃) ₆ ⁺
Dy⁺	Dy ⁺	Dy(NH ₃) ₆ ⁺

TAB. 8.9 – Formes majoritaires et produits formés les plus stables pour la réaction des ions lanthanides Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ avec NH₃ dans la cellule de l'IC-MS MC Isoprobe.

Cette différence de comportement, observée pour les cinq ions Ln^+ entre les deux instruments, est sans doute liée à la différence de pression existant d'une cellule à l'autre, et aux collisions qui en découlent. Leur nombre plus faible, dans le cas de l'ICP-MS Isoprobe, peut expliquer l'observation de ces adduits d'ordre supérieur, alors que la pression élevée dans la cellule de l'X7 conduit à la perte de la molécule supplémentaire de NH₃, seulement faiblement liée.

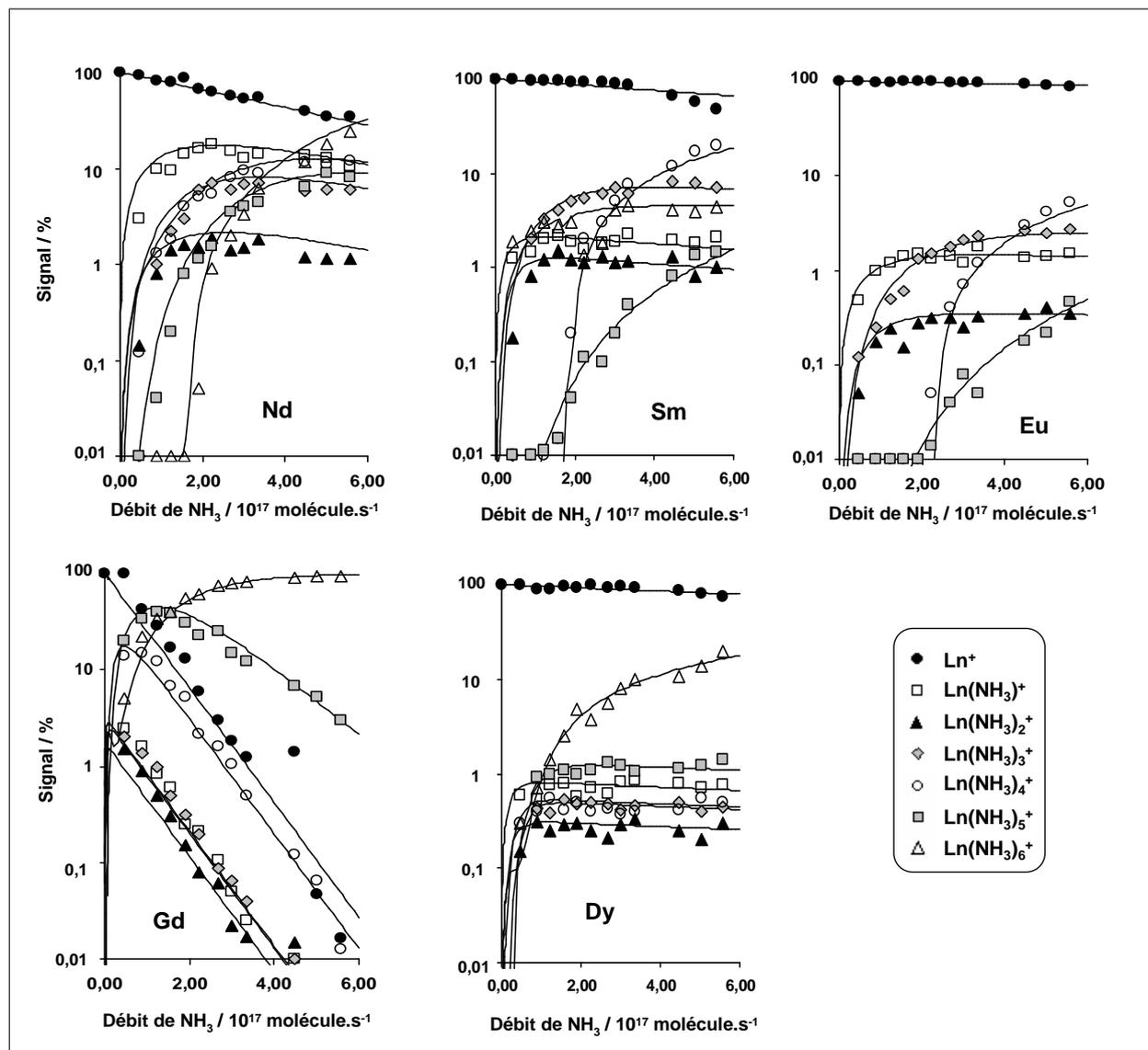


FIG. 8.6 – Profils cinétiques pour la réaction des cinq lanthanides, Ln^+ , avec l'ammoniac, obtenus sur l'ICP-MS MC Isoprobe.

La faible densité de gaz dans la cellule de l'Isoprobe permet cette fois d'estimer les constantes cinétiques k_i des réactions d'additions successives d'ammoniac sur les lanthanides. L'état énergétique des ions lors de leur interaction avec le gaz ne peut cependant pas être contrôlé, comme cela est le cas sur l'ICP/SIFT-MS, et le régime monocollisionnel n'est pas atteint dans la cellule de l'ICP-MS MC. Ces différences entre les deux techniques sont à l'origine d'une augmentation des constantes cinétiques de réaction sur l'ICP-MS MC, ce qui rend impossible toute détermination de valeurs absolues pour les constantes k_i .

Les valeurs de k_1 , mises en évidence pour les cinq lanthanides, sont conformes cependant aux réactivités observées sur l'ICP-MS X7, lors de l'étude préliminaire. Ainsi, même si elles surestiment les valeurs déterminées par ICP/SIFT-MS, les constantes extraites des mesures réalisées sur l'ICP-MS MC sont réellement représentatives de la réactivité dans la cellule d'un ICP-MS car elles prennent en compte la participation de l'apport énergétique des ions aux réactions observées.

8.2.2.3 Conclusion sur le potentiel de l'ICP-MS MC Isoprobe pour des études cinétiques

La réactivité observée pour les cinq cations Ln⁺ avec l'ammoniac sur l'ICP-MS MC Isoprobe est semblable à celle reportée précédemment sur l'ICP-MS Q X7. La nette différence de comportement du gadolinium et de l'euporium est de nouveau mise en évidence ici. Dans le cas de l'ICP-MS X7, chaque lanthanide est stabilisé préférentiellement par un adduit donné ; cette observation est encore valable sur l'Isoprobe, mais la plus faible pression dans la cellule autorise la fixation d'une molécule d'ammoniac supplémentaire.

Pour des conditions opératoires fixées, qui déterminent la valeur de la vitesse moyenne des ions \bar{v}_i , la détermination des constantes cinétiques de réaction k_i est cette fois possible. Les valeurs extraites des mesures réalisées sur ICP-MS MC, sont cependant supérieures aux données ICP/SIFT-MS, quand elles sont disponibles, comme cela est le cas pour les réactions de l'argent et du ruthénium avec NH₃. La prise en compte, dans les constantes cinétiques ICP-MS MC, de l'influence sur la réactivité des collisions multiples et de l'énergie des ions, est à l'origine de cette augmentation. Les valeurs de k_i obtenues sur l'Isoprobe sont ainsi réellement caractéristiques de la réactivité dans la cellule de collision-réaction de l'instrument. Elles revêtent de ce fait d'autant plus d'intérêt dans le cadre de la suppression d'interférences, qu'elles donnent des informations directement applicables.

Le cas de la réaction de NH₃ avec le gadolinium et l'euporium illustre ceci, puisque la valeur de k_1 , déterminée par ICP/SIFT-MS pour Gd⁺ ($1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [39]), est très faible et ne permet pas d'envisager l'utilisation de l'ammoniac pour résoudre l'interférence isobarique Eu/Gd, alors que les constantes k_1 déterminées ici prouvent le contraire.

Les conditions expérimentales associées aux données de la littérature peuvent masquer des possibilités réelles de résolution d'interférences par un gaz donné. Ceci souligne la nécessité d'étudier la réactivité « ions-molécules » en phase gazeuse, ayant réellement lieu au sein des cellules de collision-réaction, qui équipent les ICP-MS du commerce.

8.3 Périodicité de la réactivité sur la série

8.3.1 Etat des lieux

Les ions lanthanides, Ln⁺, présentent un état fondamental de configuration électronique de valence 4fⁿ⁻³5d6s¹ pour La, Ce, Gd et Lu, et 4fⁿ⁻²6s¹ pour tous les autres membres de la série (*i.e.* Nd, Sm, Eu et Dy, qui nous intéressent ici), où *n* représente le nombre total d'électrons de valence.

Schilling *et al.* ont établi, à partir de l'étude de la réaction des lanthanides avec des composés carbonés, que les électrons 4f sont trop localisés pour être chimiquement actifs [149]. Seules les orbitales 5d/6s/6p de la couche externe de valence peuvent de fait participer à la formation d'une liaison. La réactivité des ions lanthanides en phase gazeuse a depuis fait l'objet de nombreux travaux [31, 33, 35, 37, 150], qui ont mis en évidence la formation d'une double liaison dans les espèces LnX⁺ (X = O, S ou F), même si l'état fondamental de l'ion Ln⁺ ne présente pas deux électrons célibataires non-*f*.

Les auteurs de ces études ont interprété ce comportement particulier des lanthanides par le passage nécessaire des ions Ln⁺ vers un état excité présentant deux électrons célibataires non-*f*, avant la réaction. Ceci est rendu possible par la promotion d'un électron 4f vers une des orbitales réactives 5d, 6s ou 6p. Une énergie de promotion électronique, *PE*, tirée des données spectroscopiques [151], est associée à ce changement de configuration électronique (Tableau 8.10). Il apparaît par ailleurs que l'ion Gd⁺ a une énergie de promotion électronique nulle, puisque son état fondamental 4f⁷5d¹6s¹ a déjà deux électrons célibataires non-*f*.

Ln ⁺	Configuration électronique de valence de l'état fondamental	Energie de promotion électronique, <i>PE</i> , vers la configuration 5d ¹ 6s ¹ [kJ.mol ⁻¹]
Nd ⁺	4f ⁴ 6s ¹	145,5±34,7
Sm ⁺	4f ⁶ 6s ¹	259,6±24,2
Eu ⁺	4f ⁷ 6s ¹	387,9±20,9
Gd ⁺	4f ⁴ 5d ¹ 6s ¹	0,0
Dy ⁺	4f ¹⁰ 6s ¹	150,5±25,5

TAB. 8.10 – Propriétés électroniques pour les cinq cations lanthanide de l'étude. Les énergies de promotion électronique, *PE*, sont tirées de la Référence [31].

Cette énergie de promotion électronique, *PE*, joue finalement le rôle de barrière cinétique dans les mécanismes de transfert d'atome X sur les ions lanthanides. La formation de la double liaison présente dans LnX⁺ est en effet précédée par une étape d'excitation du cation Ln⁺ vers la configuration électronique réactive 4f^{m-1}5d¹6s¹, où *m* est le nombre d'électrons 4f présent à l'état fondamental de Ln⁺.

Une corrélation entre les constantes cinétiques de réaction *k*₁ et les énergies de promotion électronique, *PE*, a ainsi été mise en évidence et permet d'expliquer les variations observées sur la série pour *k*₁ dans le cas des réactions avec O₂ [31], N₂O [31], NO [33], CO₂ [35], CS₂ [35] ou CH₃F [37].

8.3.2 Cas de NH₃

Les mesures, réalisées sur l'ICP-MS Isoprobe pour le cas de la réaction avec l'ammoniac, indiquent une nette variation des constantes cinétiques k_1 , associées à la Réaction 8.2 des cinq lanthanides considérés dans ce travail (*c.f.* Tableau 8.8). Le tracé de l'évolution des efficacités cinétiques k_1/k_{cap} correspondantes en fonction du lanthanide est indiqué sur la Figure 8.7. L'énergie de promotion électronique PE a également été reportée sur le graphe.



Il apparaît très clairement sur la Figure 8.7 que la variation de la constante cinétique de réaction k_1 pour la formation de l'adduit $LnNH_3^+$ est corrélée à celle de l'énergie de promotion électronique, de façon similaire à ce qui a déjà pu être observé par ICP/SIFT-MS dans le cadre des réactions de transfert d'atome. La configuration électronique des ions Ln^+ semble donc influencer la formation des adduits $LnNH_3^+$.

Cependant, alors que les espèces ^+LnX présente une liaison covalente, le mode de liaison dans ces adduits $LnNH_3^+$ est de nature électrostatique. L'utilisation des calculs DFT pour interpréter cette réactivité des ions lanthanides avec l'ammoniac a été envisagée, mais n'a rien donné de probant à cause de nombreux problèmes de convergence. D'autres méthodes, plus coûteuses en temps, semblent nécessaires pour traiter des éléments de ce type, d'autant plus dans le cadre des systèmes ouverts qui intéressent ce travail.

La corrélation observée entre k_1 et PE , bien que surprenante, est peut-être la conséquence du fort moment dipolaire μ_D , qui caractérise l'ammoniac (1,47 D). Une interaction électrostatique forte entre le doublet libre de l'atome d'azote et deux électrons célibataires de l'ion Ln^+ semble nécessaire pour former l'adduit $LnNH_3^+$.

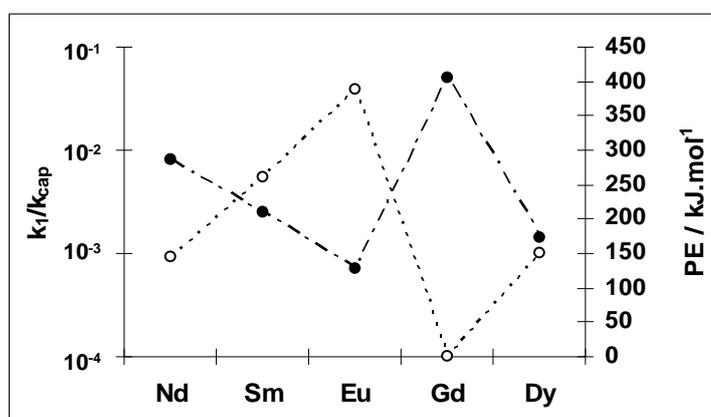


FIG. 8.7 – Efficacité cinétique, k_1/k_{cap} (marques pleines et axe des ordonnées de gauche), et énergie de promotion électronique, PE (marques vides et axe des ordonnées de droite), tracées en fonction de l'élément pour cinq cations lanthanide réagissant avec NH₃ selon $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH_3^+$. Il apparaît une corrélation évidente entre l'efficacité de la réaction et l'énergie de promotion électronique.

La différence de réactivité, observée précédemment entre le gadolinium et l'euprium, trouve ici une explication avec la présence de cette barrière cinétique, due à la nécessité qu'a l'ion de passer dans la configuration électronique réactive $4f^{m-1}5d^16s^1$, avant de fixer la molécule d'ammoniac. L'ion Gd⁺, dont l'état fondamental est déjà dans la bonne configuration, s'associe immédiatement avec NH₃, alors qu'une énergie de presque 400 kJ.mol⁻¹ doit en revanche être préalablement fournie à l'ion Eu⁺, pour l'amener dans son premier état excité de la forme $4f^65d^16s^1$, situé 4 eV au-dessus de son état fondamental.

L'énergie de promotion électronique associée aux trois autres lanthanides de l'étude est située entre 100 et 250 kJ.mol⁻¹, ce qui est compatible avec les réactivités intermédiaires, observées sur l'X7 et l'Isoprobe, pour Nd⁺, Sm⁺ et Dy⁺.

La Figure 8.8 démontre, au travers d'un graphe de type Arrhenius, que l'efficacité cinétique de la réaction des ions Ln⁺ avec NH₃ présente, à une température constante, une dépendance exponentielle avec l'énergie de promotion électronique PE , selon la relation ci-après :

$$k_1/k_{cap} = \exp(-\alpha PE) \quad (8.3)$$

L'énergie de promotion électronique PE apparaît bien dans cette relation comme une énergie d'activation du processus réactionnel. La différence de comportement entre les lanthanides du début et ceux de la fin de la série, déjà mentionnée dans la littérature [31], est également observée ici dans leur réaction avec NH₃ (Figure 8.8). L'étude porte seulement sur cinq lanthanides, mais cela suffit à voir que deux groupes distincts se détachent, avec d'un côté Nd, Sm, Eu et Gd et de l'autre Gd et Dy. Le gadolinium, de par sa configuration électronique particulière avec toutes ses couches semi-pleines, se trouve en effet à l'intersection des deux familles d'éléments.

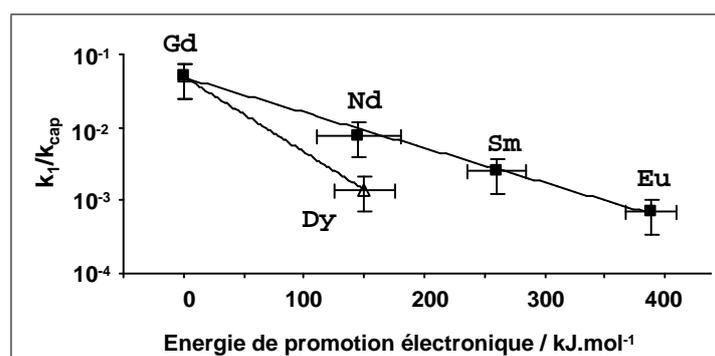


FIG. 8.8 – Corrélation de l'efficacité de réaction, k_1/k_{cap} , avec l'énergie de promotion électronique, PE , mise en évidence sur l'ICP-MS MC Isoprobe, pour la formation des adduits LnNH₃⁺, lors de la réaction avec NH₃ des ions Ln⁺ du début (carrés pleins) et de la fin (triangle vide) de la série.

Le coefficient α a été interprété dans la littérature comme une quantité $1/RT_{eff}$, dans laquelle le paramètre T_{eff} est une température efficace, qui représente la "facilité" qu'à un électron 4*f* à partir vers une orbitale réactive [31]. Les deux groupes de lanthanides donnent, dans le graphe semi-logarithmique, des droites de pente différente (Figure 8.8), qui conduisent à des températures efficaces, T_{eff} , d'environ 11 000 et 5000 K, respectivement pour les lanthanides du début et ceux de la fin de la série. Koyanagi *et al.* [31] ont attribué cet écart entre les deux valeurs de T_{eff} à l'environnement de l'électron 4*f* qui est promu. Dans le cas des lanthanides du début de la série (ici Nd, Sm et Eu), il s'agit d'un électron *f* non apparié, alors que pour ceux de la fin (ici Dy), c'est un électron *f* apparié qui est concerné. Pour ce second cas, la répulsion, qu'exerce sur lui l'autre électron qui peuple l'orbitale, facilite son départ et explique la valeur plus faible obtenue pour la température effective.

D'après le Tableau 8.11, il apparaît que les valeurs de T_{eff} , déterminées, à partir des mesures réalisées par ICP-MS MC sur la base de la réaction avec NH₃, sont cohérentes avec celles rencontrées dans les études par ICP/SIFT-MS. Même si le jeu de données est ici limité, avec seulement cinq lanthanides représentés (comme cela est d'ailleurs le cas dans la Référence [33]), ces résultats s'inscrivent dans la

lignée de ceux déjà publiés et montre la potentialité de l'ICP-MS MC dans de telles études.

		NH ₃	N ₂ O	NO	CH ₃ F
T_{eff} [K]	Début série	11 000	22 000	7 500	18 000
	Fin série	5 000	6 100	3 000	4 400

TAB. 8.11 – Températures effectives, T_{eff} , pour les lanthanides du début et de la fin de la série. Ces valeurs ont été déduites des constantes cinétiques k_1 mesurées sur l'ICP-MS MC pour la réaction des ions Ln⁺ avec l'ammoniac. Les températures, déterminées à partir des études par ICP/SIFT-MS de la littérature, pour la réaction des ions Ln⁺ avec N₂O [31], NO [33] et CH₃F [37] sont reportées pour comparaison.

Dans le cas des réactions de transfert d'atome X (X = O, S ou F), la présence, sur le cation Ln⁺, de deux électrons non appariés, autres que des électrons 4f, est nécessaire à la formation d'une double liaison ⁺Ln=X. Ceci est à l'origine de la barrière cinétique observée sur la série et de la corrélation mise en évidence par ICP/SIFT-MS sur la série des lanthanides, entre la constante cinétique k_1 de la réaction concernée et l'énergie de promotion électronique PE de l'ion Ln⁺.

Alors que l'interaction entre le cation Ln⁺ et la molécule NH₃ semble être seulement de type électrostatique dans l'espèce ⁺LnNH₃, il apparaît cependant, au travers des mesures réalisées sur l'ICP-MS MC, que la même corrélation existe entre k_1 et PE. L'énergie de promotion électronique présente donc toujours ce rôle d'énergie d'activation du processus réactionnel dans le cas de la réaction de formation d'adduit ⁺LnNH₃ : la présence sur l'ion Ln⁺ de deux électrons célibataires, autres que f, semble nécessaire pour réaliser une interaction électrostatique forte entre l'ion lanthanide et la molécule NH₃.

De ce résultat, il peut être remarqué que, même si l'énergie cinétique des ions Ln⁺ conduit sur l'ICP-MS MC à des valeurs de constantes plus élevées que celles déterminées par ICP/SIFT-MS, cela ne fausse finalement en rien les valeurs relatives des constantes cinétiques pour des ions de masse similaire, puisqu'une corrélation mise en évidence dans la littérature est également observée ici.

L'observation de cette corrélation, dans les résultats obtenus au moyen de l'Isoprobe, montre toute l'utilité de cet instrument dans des études théoriques de ce type, où la réactivité des ions en phase gazeuse cherche à être interprétée.

8.4 Conclusion sur la réactivité des lanthanides

Les données thermodynamiques et cinétiques, publiées pour les réactions des lanthanides avec plusieurs gaz, permettent d'envisager la suppression de l'interférence isobarique Eu/Gd avec de O₂ ou CO₂. Les produits formés dans la cellule de l'ICP-MS Q X7, lors de l'introduction de ces gaz, montrent qu'il n'en est rien. Le nombre élevé de collisions subies par les ions et l'énergie cinétique de ces derniers lors de leur interaction avec le gaz modifient considérablement la réactivité attendue d'après les données ICP/SIFT-MS. La différence de réactivité entre Eu⁺ et Gd⁺ n'est alors plus suffisante pour permettre la résolution de l'interférence. La formation de l'espèce EuO⁺ est observée dans les deux cas, malgré le caractère endothermique des réactions de transfert d'atome O correspondantes, le franchissement de la barrière thermodynamique étant rendu possible grâce à l'apport de l'énergie cinétique des ions, évalué d'après la relation déterminée au chapitre précédent.

L'utilisation de NH_3 sur l'ICP-MS X7 a en revanche mis en évidence une nette différence de comportement des cations europium et gadolinium, intéressante dans le cadre de la résolution d'interférence. La méthodologie ICP/SIFT-MS, utilisée pour extraire des constantes cinétiques des profils de réaction, n'est pas applicable sur l'X7, du fait de la pression de gaz trop élevée dans la cellule. La différence de réactivité des cations Eu^+ et Gd^+ n'a donc pas pu être quantifiée dans un premier temps. La formation d'adduits $\text{Ln}(\text{NH}_3)_i^+$, selon des réactions d'addition successive, est mise en évidence pour les cinq lanthanides considérés, avec un nombre i de molécules d'ammoniac fixées, caractéristique de chaque cations Ln^+ .

Les profils de réaction obtenus au moyen de l'ICP-MS MC Isoprobe sont en revanche similaires à ceux reportés dans la littérature par ICP/SIFT-MS, comme cela est vérifié sur les cas des réactions impliquant les cations Ag^+ et Ru^+ avec le gaz NH_3 . L'évaluation de la pression dans la cellule de l'Isoprobe avait permis d'anticiper ce résultat.

L'absence, sur l'ICP-MS MC, d'un gaz tampon pour thermaliser les ions en amont de la zone de réaction, rend nécessaire la détermination de leur vitesse moyenne, \bar{v}_i , par une autre méthode que celle utilisée sur l'ICP/SIFT-MS. \bar{v}_i est évaluée à $4,28 \times 10^4 \text{ cm.s}^{-1}$ pour des paramètres opératoires fixés à leurs valeurs classiques de fonctionnement (RF = 1350 W, débit de nébulisation = $0,72 \text{ L.min}^{-1}$, torche écrantée). Les constantes cinétiques, k_i , des réactions successives considérées, déterminées à partir de cette valeur de \bar{v}_i , sont en bon accord avec les valeurs de la littérature, au moins en ce qui concerne leur évolution. La participation de l'énergie des ions aux réactions et le nombre de collisions légèrement supérieur à celui rencontré dans le cas de l'ICP/SIFT-MS ($N_{\text{coll}}(\text{ICP-MS MC}) \approx 5 > N_{\text{coll}}(\text{SIFT/ICP-MS}) \approx 1$) conduisent ici à des valeurs de constantes plus élevées.

L'application de cette méthodologie aux cas des réactions des lanthanides Nd, Sm, Eu, Gd et Dy, avec NH_3 , pour lesquelles aucune donnée n'est, à notre connaissance, disponible dans la littérature, a permis la détermination des constantes cinétiques k_i associées. Les résultats obtenus confirment les observations réalisées au départ sur l'ICP-MS X7 et indique un écart de presque deux ordres de grandeur entre les constantes cinétiques de réaction k_1 des cations Eu^+ et Gd^+ . La potentialité de l'ammoniac pour la résolution de l'interférence isobarique Eu/Gd est ainsi confirmée.

La comparaison des constantes cinétiques k_1 , déterminées pour les cinq lanthanides, aux énergies de promotion électronique PE , met en évidence leur corrélation manifeste sur la série. Cette évolution de la réactivité en fonction du lanthanide a déjà été observée dans la littérature, mais dans le cadre de réactions de transfert d'atome seulement. La corrélation est obtenue ici pour une réaction de formation d'adduit, ce qui tend à montrer que l'établissement d'une interaction électrostatique forte nécessite également la présence de deux électrons célibataires, autres que des électrons $4f$.

L'énergie de promotion électronique, PE , constitue ainsi une barrière d'activation à la formation de l'espèce $\text{Ln}(\text{NH}_3)^+$. La configuration de l'état fondamental de Gd^+ , déjà en $4f^7 5d^1 6s^1$, conduit à une valeur nulle pour PE , ce qui explique sa réactivité très marquée avec NH_3 .

L'observation de cette corrélation sur l'ICP-MS MC montre les possibilités qu'offre cet instrument dans l'étude de la réactivité « ions-molécules » en phase gazeuse.

Conclusions et perspectives

De par ses multiples avantages (sensibilité, temps d'analyse réduits, ...), la Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif s'est imposée comme la technique de spectrométrie de masse la plus répandue pour l'analyse inorganique. Dans le cadre de ses activités liées au domaine du nucléaire, le LANIE est ainsi amené à utiliser des ICP-MS pour déterminer la concentration d'un isotope donné ou réaliser la mesure de rapports isotopiques sur des échantillons irradiés.

La présence des interférences spectroscopiques, inhérentes à la technique, peut trouver une solution par l'utilisation de dispositifs de collision-réaction, placés avant l'analyseur en masse. Une résolution in situ des interférences est en effet rendue possible par l'injection d'un gaz judicieusement choisi dans la cellule de collision-réaction. Les étapes de séparation chimiques, habituellement réalisées en amont de la mesure et très pénalisantes dès lors que les échantillons manipulés sont radioactifs, peuvent ainsi être supprimées.

Afin d'optimiser l'efficacité de tels dispositifs, la compréhension de la chimie des interactions « ions-molécules » en phase gazeuse s'avère nécessaire. Des spectromètres de masse, qui permettent de contrôler précisément les différents paramètres pouvant influencer et induire une réactivité spécifique des ions (énergie des ions, densité moléculaire du gaz, ...), ont alors été spécialement développés pour évaluer la cinétique et la thermodynamique de ces réactions (GIB-MS, ICP/SIFT-MS).

Ce travail de thèse a eu pour objectif d'accéder à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la résolution d'interférences spectroscopiques au moyen d'une cellule de collision-réaction. Il a été réalisé à partir des ICP-MS disponibles au LANIE, pour lesquels les conditions expérimentales dans la cellule de collision-réaction n'étaient pas connues. La caractérisation de ces conditions a ainsi été nécessaire, préalablement à l'étude proprement dite de la chimie des interactions « ions-molécules ». Deux interférences caractéristiques au secteur du nucléaire ont par la suite été étudiées.

Les conditions expérimentales dans la cellule de collision-réaction hexapolaire d'un ICP-MS Quadripolaire (*X7, Thermo-Fisher Scientific*) et d'un ICP-MS à Multi-Collection (Isoprobe, *VG Instruments*) ont été déterminées, ce qui a permis d'accéder à une meilleure compréhension de leur fonctionnement. Il est apparu que l'aspect collisionnel est privilégié dans le cas de l'ICP-MS MC : les ions ne subissent que quelques collisions lors de leur traversée de la cellule. La cellule de l'ICP-MS Q, destinée principalement à la résolution d'interférences isobariques, est en revanche dimensionnée pour favoriser le caractère réactionnel : les ions y subissent beaucoup plus de collisions. Cette différence entre les deux cellules permet d'utiliser l'ICP-MS MC pour évaluer des constantes cinétiques de réaction relatives, alors que ce n'est a priori pas directement réalisable sur l'ICP-MS X7. Avec ce dernier, une possibilité serait de travailler avec

des gaz réactifs, dilués à environ 1 % dans l'hélium, afin d'approcher, pour le gaz réactif, le régime mono-collisionnel nécessaire à l'étude des réactions « ions-molécules » en phase gazeuse. La présence d'hélium provoque cependant des collisions non réactives problématiques, qui limitent l'utilisation de cette alternative aux cas de réactions conduisant à la formation d'espèces fortement liées.

L'énergie cinétique des ions a par ailleurs pu être déterminée, sur l'ICP-MS Q X7, en fonction des paramètres instrumentaux utilisés, dont notamment le potentiel V_H appliqué à l'hexapôle. Il est apparu que des valeurs d'énergie, comprises entre quelques eV et 25 eV, sont accessibles selon la masse de l'ion considéré. L'importance de cet apport énergétique lors de l'étude de la réactivité est ainsi non négligeable.

Les résultats de cette étude préliminaire indispensable ont par la suite été mis à profit, à travers les cas de la mesure du radioisotope du strontium ^{90}Sr , interférée par l'isotope du zirconium ^{90}Zr , et celui de l'euprotium interféré par le gadolinium, afin de démontrer le potentiel des cellules de collision-réaction pour la résolution d'interférences en spectrométrie de masse ICP.

Les calculs de chimie quantique ont permis de modéliser, avec la méthode DFT B3LYP et la base Lanl2DZ, les espèces impliquées dans la suppression de l'interférence isobarique $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ par O_2 . La mise en évidence de la formation de liaisons multiples dans les oxydes de zirconium, contre seulement des liaisons simples dans les espèces du strontium, a permis d'interpréter le comportement différent des cations Zr^+ et Sr^+ vis-à-vis de O_2 , à l'origine de la résolution de l'interférence. Le calcul des grandeurs thermodynamiques, associées aux réactions impliquées dans ce cadre, a par ailleurs rendu possible la détermination d'une première valeur pour l'enthalpie de formation de l'ion SrO_2^+ , à $837 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'utilité d'une telle approche, en complément de l'étude expérimentale de la réactivité « ions-molécules », est évidente, notamment pour déterminer des grandeurs thermodynamiques manquantes et interpréter la réactivité observée. Cependant les difficultés rencontrées pour calculer des systèmes à couche ouverte ont été significatives, même après avoir optimisé la base Lanl2DZ. Ceci indique que des méthodes de calcul, plus coûteuses, doivent être utilisées pour traiter des éléments relativement lourds, tels qu'ici le zirconium, le strontium et par la suite des lanthanides.

Ce travail a également permis de montrer, sur l'exemple du cation euprotium réagissant avec O_2 ou CO_2 , que la réactivité observée dans la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS peut être différente de celle prévue sur la base des données thermodynamique et cinétique de la littérature. Ceci a été interprété comme une conséquence directe des différences de conditions expérimentales existant entre les techniques instrumentales utilisées dans la littérature pour déterminer ces données (ICP/SIFT-MS par exemple) et les ICP-MS "commerciaux" utilisés pour cette étude.

L'utilisation d'ammoniac dans la cellule de collision-réaction a par ailleurs conduit à la résolution des interférences isobariques entre l'euprotium et le gadolinium, le cation Gd^+ formant très rapidement des adduits $\text{Gd}(\text{NH}_3)_n^+$, à la différence de Eu^+ . L'étude expérimentale de la cinétique de ces réactions de formation d'adduits avec NH_3 a été réalisée pour les cinq lanthanides Nd, Sm, Eu, Gd et Dy sur l'ICP-MS MC Isoprobe et a permis de mettre en évidence une périodicité de la réactivité sur la série. Ce comportement avait déjà été observé dans la littérature, mais seulement dans le cas de réactions de transfert d'atome. Il avait alors été relié à la configuration électronique du cation Ln^+ , qui devait présenter deux électrons célibataires, autres que des électrons f , pour pouvoir réagir. Une réactivité similaire est observée ici, alors que l'interaction entre l'atome d'azote et le cation Ln^+ est seulement de type électrostatique. La configu-

ration électronique particulière de l'état fondamental de l'ion Gd^+ permet alors d'expliquer sa réactivité très marquée avec l'ammoniac, à l'origine de la résolution de l'interférence Eu/Gd.

L'application d'une méthodologie similaire peut être envisagée dans le cas des actinides, pour lesquels peu de données sont disponibles dans la littérature. Les réactivités de différents gaz, tels que O_2 , CO_2 , CO , NO , N_2O , CF_4 , ..., sont ainsi à étudier dans les conditions expérimentales réelles de la cellule de collision-réaction. Ceci devrait permettre de déterminer les possibilités de résolution d'interférences isobariques dans cette zone du spectre de masse, caractéristique des activités du LANIE.

L'utilisation de l'ICP-MS Q X7 pour des études de ce type nécessite par ailleurs, en plus de travailler avec un gaz dilué dans l'hélium, une modification de l'électronique du quadripôle, afin que les masses supérieures à 260 u puissent être mesurées et ainsi améliorer la compréhension des phénomènes.

Le LANIE vient par ailleurs de s'équiper de l'ICP-MS Elan DRC (*Perkin Elmer SCIEX*), qui présente l'avantage de posséder une cellule de réaction dynamique. Ceci permet de sélectionner les espèces, dont la réactivité veut être étudiée, par l'application d'un potentiel bien choisi sur les barreaux de la cellule. Les conditions expérimentales caractéristiques de cet instrument restent encore à déterminer, mais il pourrait permettre d'avancer encore plus dans la compréhension de la chimie des interactions « ions-molécules » en phase gazeuse.

Table des figures

1	Schéma de principe d'un spectromètre de masse avec la disposition des éléments constitutifs. . . .	15
1.1	Modèle des sphères dures. La surface hachurée correspond à la section efficace de collision $\sigma_{AB} = \pi r_{AB}^2$. 23	
2.1	Vue schématique d'ensemble d'un GIB-MS (Guided-Ion-Beam Tandem Mass Spectrometer). . . .	30
2.2	Intensités des ions en fonction de l'énergie des ions réactants dans le référentiel du laboratoire pour la réaction $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$. I_P est l'intensité des ions ArH^+ formés et I_R celle des ions Ar^+ transmis. La courbe du haut représente l'intensité I_0 du faisceau d'ions incidents Ar^+ sans gaz dans la cellule, pour comparaison avec la somme de I_R et I_P (points). La pression de H_2 est de 0,082 mTorr. Figure tirée de la Référence [40].	31
2.3	Intensités I_P de NH^+ , NH_2^+ et leur somme, ramenées à l'intensité I_R de l'ion réactif en fonction de la pression du gaz réactant H_2 (mTorr) pour la réaction $\text{N}^+ + \text{H}_2$ à 0,04 eV dans le référentiel du Centre de Masse. Figure tirée de la Référence [41].	32
2.4	Sections efficaces mesurées pour la réaction de C^+ avec H_2 (marques pleines) et D_2 (marques vides) en fonction de l'énergie cinétique de l'ion réactant C^+ , exprimée dans le référentiel du laboratoire (Graphe de gauche) et dans le référentiel du Centre de Masse (Graphe de droite). Les flèches indiquent à environ 4,5 eV l'énergie de liaison des réactifs H_2 et D_2 . Figure tirée de la Référence [22].	33
2.5	Diagramme schématique de l'ICP/SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube).	34
2.6	Profil cinétique de réaction des espèces formées lors de l'interaction entre V^+ et O_2 . Graphe de gauche : pour des débits faibles d' O_2 . Graphe de droite : pour des débits élevés d' O_2 . Figure tirée de la Référence [29].	36
4.1	Schéma de principe d'un ICP-MS.	47
4.2	Schéma d'une torche à plasma. Les principales zones de température du plasma sont représentées. .	48
4.3	Chambre de nébulisation à bille d'impact.	49
4.4	Les quatre étapes de transformation de l'échantillon dans le plasma.	50
4.5	Interface et optique ionique.	50
4.6	Le quadripôle représenté est l'élément essentiel du filtre de masse quadripolaire. Une trajectoire stable est représentée à l'intérieur du dispositif.	51
4.7	ICP-MS MC (<i>Isoprobe-N, VG Instruments</i>).	52
4.8	Exemple de l'interférence isobarique Mo/Zr qui rend impossible la mesure directe de l'isotopie du molybdène (pics grisés).	55

5.1	Profils de In et Eu avec NH ₃ comme gaz de collision sur l'ICP-MS Q X7. Aucune réaction n'a lieu ; seules des collisions non réactives interviennent. Les deux phases de focalisation et de dispersion dues aux collisions sont mises en évidence.	60
5.2	Schéma de l'optique ionique comprenant la cellule de collision-réaction pour l'X7 de Thermo-Fischer Scientific.	66
5.3	ICP-MS quadripolaire X7 (<i>Thermo-Fischer Scientific</i>). Les trois potentiels liés à l'énergie des ions sont représentés : V_P potentiel plasma, V_H et V_Q potentiels appliqués respectivement à la cellule et au quadripôle.	67
5.4	Principe de la discrimination par l'énergie cinétique (KED). a) Aucune barrière de potentiel n'est appliquée, $V_H - V_Q = +6 \text{ V} > 0$; b) Une barrière de potentiel est appliquée, $V_H - V_Q = -5 \text{ V} < 0$; V_H et V_Q sont respectivement les potentiels appliqués à la cellule et au quadripôle.	68
5.5	Effet de l'ajout d'un gaz de collision, ici Ar, sur l'intensité de $^{238}\text{U}^+$, dans le cas de la cellule de l'ICP-MS MC Isoprobe.	69
6.1	Pression partielle de différents gaz en fonction du débit volumique, pour le cas de la cellule de collision de l'ICP-MS Q X7. Les valeurs ont été déterminées à partir de l'Equation 5.3 de la Partie III pour une température T à 310 K.	75
6.2	Pression partielle de différents gaz en fonction du débit volumique, pour le cas de la cellule de collision de l'ICP-MS MC Isoprobe. Les valeurs relatives aux gaz He, NH ₃ , O ₂ , Ar et N ₂ O sont mesurées. L'utilisation de ces valeurs et de l'Equation 5.3 (Partie III) a permis de déterminer celles pour H ₂ et Ne.	76
6.3	Pertes d'énergie, ΔE , mesurées sur l'ICP-MS Q X7, pour l'ion $^{115}\text{In}^+$ et un potentiel V_H fixé à -8 V. La perte maximale, ΔE_{max} , qui correspond à l'énergie E_i de l'ion $^{115}\text{In}^+$ à l'entrée de la cellule, est observée lorsque deux courbes se superposent (<i>c.f.</i> courbes associées aux débits de néon à 2,50 et 3 mL.min ⁻¹). La puissance RF du plasma, le débit de nébulisation et la position axiale de la torche sont respectivement 1400 W, 0,85 L.min ⁻¹ et 8 mm.	79
6.4	Distance « spire RF-cône échantillonneur », dont l'influence sur l'énergie des ions a été étudiée.	80
6.5	Modification de l'optique ionique située avant la cellule entre les deux versions de l'ICP-MS Q X7. La lentille d'extraction π a été ajoutée sur le Série II afin de limiter le relarguage dans le faisceau des ions déposés sur le cône écreteur. Les lignes de champ sont représentées pour illustrer les changements provoqués par lentille π (<i>Figure Thermo-Fisher Scientific</i>).	84
6.6	Dépendance de l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule avec le potentiel V_H appliqué aux barreaux de l'hexapôle. Les conditions opératoires correspondent ici à la combinaison n°1 des paramètres instrumentaux (<i>c.f.</i> Tableau 6.2).	84
6.7	Zones du plasma pour lesquelles des températures ont été évaluées. Les combinaisons de paramètres instrumentaux n°3 à 7 sont concernées (<i>c.f.</i> Tableau 6.2). Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles que celles attendues ($\approx 5000 \text{ K}$) à cause de la valeur fixée pour le débit de nébulisation (1 L.min ⁻¹).	88
7.1	Schéma de désintégration radioactive de ^{90}Sr	93

7.2	Evolution a) de l'intensité des signaux de l'ion monoatomique M^+ et des oxydes MO_x^+ , formés dans la cellule de l'ICP-MS X7 en fonction du débit d' O_2 , b) des proportions correspondantes. La concentration en élément M total est de 40 ppb. <i>Graphe de gauche</i> : $M = Zr$, <i>Graphe de droite</i> : $M = Sr$. L'augmentation de la proportion de ZrO_3^+ , couplée à la diminution de celle de ZrO_2^+ , met en évidence une formation de ZrO_3^+ selon la réaction bilan de transfert d'atome $ZrO_2^+ + O_2 \rightarrow ZrO_3^+ + O$	97
7.3	Optimisation des coefficients exponentiels, α_i , d'une fonction de polarisation d (Graphe de gauche) et d'une fonction diffuse p (Graphe de droite), ajoutées à la base Lan12DZ de l'oxygène, rendue flexible. En ordonnée est reporté le critère d'optimisation, $\Delta D(O-O)$, différence entre la valeur expérimentale (498 kJ.mol^{-1}) et la valeur calculée pour l'énergie de liaison $D(O-O)$. Le coefficient α_p , relatif à la fonction diffuse, a été optimisé pour le coefficient α_d fixé à sa valeur optimale, <i>i.e.</i> 1. Les coefficients de contraction des deux fonctions sont pris égaux à l'unité.	100
7.4	Comparaison de la densité électronique sur ZrO^+ pour différentes valeurs de la multiplicité de spin S .	103
7.5	Comparaison de la densité électronique sur SrO^+ pour différentes valeurs de la multiplicité de spin S .	104
7.6	Energies des espèces ZrO_2^+ , $S = 2$, et SrO_2^+ , $S = 4$, calculées au niveau B3LYP/Lan12DZ, en fonction de la valeur de l'angle $O-M^+-O$. Les valeurs de références sont respectivement $E(ZrO_2^+)_{ref} = -5,351304$ Hartree et $E(SrO_2^+)_{ref} = -4,909231$ Hartree, et correspondent à des angles $O-Zr^+-O = 94,8^\circ$ et $O-Sr^+-O = 55,4^\circ$	105
7.7	Structures optimisées et paramètres géométriques des espèces impliquées dans la résolution de l'interférence isobarique $^{90}Sr/^{90}Zr$ par O_2 , calculées au niveau B3LYP/Lan12DZ.	106
8.1	Effet de l'ajout de NH_3 dans la cellule de collision de l'ICP-MS X7 sur l'intensité du signal des ions atomiques Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ pour des solutions monoélémentaires à 10 ppb. Le suivi du signal de ^{115}In , non réactif, permet d'évaluer la diminution de l'intensité, relative au phénomène de dispersion collisionnelle, consécutif à l'introduction d'un gaz dans la cellule de l'X7.	117
8.2	Spectre d'une solution Spex de gadolinium 10 ppb obtenu sur l'ICP-MS X7. a) En l'absence de gaz b) En présence de NH_3 à $0,10 \text{ mL.min}^{-1}$ dans la cellule de réaction.	118
8.3	Profils de réaction obtenus sur l'ICP-MS X7 pour la réaction de Eu^+ et Gd^+ avec l'ammoniac.	120
8.4	Profils cinétiques pour la réaction de Ag^+ avec l'ammoniac, obtenus sur a) ICP/SIFT-MS et b) ICP-MS MC Isoprobe. La Figure a) est tirée de la Référence [61].	125
8.5	Profils cinétiques pour la réaction de Ru^+ avec l'ammoniac, obtenus sur a) ICP/SIFT-MS et b) ICP-MS MC Isoprobe. La Figure a) est tirée de la Référence [59].	127
8.6	Profils cinétiques pour la réaction des cinq lanthanides, Ln^+ , avec l'ammoniac, obtenus sur l'ICP-MS MC Isoprobe.	130
8.7	Efficacité cinétique, k_1/k_{cap} (marques pleines et axe des ordonnées de gauche), et énergie de promotion électronique, PE (marques vides et axe des ordonnées de droite), tracées en fonction de l'élément pour cinq cations lanthanide réagissant avec NH_3 selon $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH_3^+$. Il apparaît une corrélation évidente entre l'efficacité de la réaction et l'énergie de promotion électronique.	133
8.8	Corrélation de l'efficacité de réaction, k_1/k_{cap} , avec l'énergie de promotion électronique, PE , mise en évidence sur l'ICP-MS MC Isoprobe, pour la formation des adduits $LnNH_3^+$, lors de la réaction avec NH_3 des ions Ln^+ du début (carrés pleins) et de la fin (triangle vide) de la série.	134

Liste des tableaux

4.1	Paramètres caractéristiques de fonctionnement des deux ICP-MS. Pour rappel, 1 mTorr = 0,13328 Pa.	53
4.2	Exemple d'interférences en ICP-MS	55
5.1	Diamètres de collision d de quelques gaz [93] et sections efficaces σ_c associées, calculées dans le modèle des sphères dures.	62
5.2	Données sur les gaz les plus utilisés dans la cellule de collision-réaction [94].	63
5.3	Exemples d'interférences résolues au moyen de la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS. Dans le cas des interférences isobariques, une différence de réactivité de nature thermodynamique ou cinétique a été mise en évidence pour le couple interférent et le gaz reporté.	65
5.4	Paramètres caractéristiques relatifs à la cellule de collision-réaction.	70
6.1	Données nécessaires au calcul des facteurs de conversion pour les gaz les plus utilisés dans le cadre de la résolution d'interférences. Comme indiqué, les facteurs de conversion relatifs à l'X7 (<i>Thermo Fisher Scientific</i>) sont exprimés par rapport à l'hélium, He, tandis que ceux reportés pour l'Isoprobe (<i>VG Instruments</i>) le sont par rapport à l'argon, Ar. Dans les deux cas, les conditions prises en compte sont $T=298$ K et $P=1$ atm.	74
6.2	Différentes configurations de fonctionnement et concentrations en élément Zr, In, Sm et U des solutions utilisées pour l'étude de l'influence de paramètres instrumentaux clés sur l'énergie des ions en entrée de la cellule de l'ICP-MS Q X7 (<i>Thermo Fisher Scientific</i>). Les valeurs reportées pour la position axiale de la torche correspondent à la distance « spire RF-cône échantillonneur » et témoignent de la zone d'échantillonnage des ions dans le plasma.	81
6.3	Libre parcours moyen, λ , et nombre moyen de collisions, N_{coll} , subies par les ions lors de leur traversée de la cellule pour les trois débits de néon considéré dans l'étude. Les sections efficaces de collision des ions Zr^+ , In^+ , Sm^+ , et U^+ avec les atomes de néon ont été approximées par la section de collision de deux atomes de néon dans le modèle des sphères dures : $\sigma_{Ne} = \pi d_{Ne}^2 = 2,5 \times 10^{-15}$ cm ² avec $d_{Ne} = 2,8$ Å [92].	81
6.4	Exemple de résultats obtenus pour les coefficients α et β_i à partir des mesures de pertes maximales d'énergie pour différentes configurations de fonctionnement (<i>c.f.</i> Tableau 6.2). Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$ et à $\pm 0,2$ pour β_i	82
6.5	Résultats obtenus à partir des mesures de pertes maximales d'énergie des ions $^{90}Zr^+$, $^{115}In^+$, $^{147}Sm^+$ et $^{238}U^+$ pour les différentes configurations de fonctionnement. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$	83

6.6	Influence de la puissance Radio-Fréquence sur l'énergie des ions et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$	85
6.7	Influence du débit de nébulisation sur l'énergie des ions et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$	86
6.8	Influence de la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma sur l'énergie des ces derniers et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$	87
6.9	Influence de la contre-électrode sur l'énergie des ions et sur les paramètres plasma associés. Les valeurs obtenues pour le coefficient α sont évaluées à $\pm 0,01$	89
7.1	Comparaison, pour D(O–O), PI(Zr) et PI(Sr), des valeurs expérimentales et calculées au moyen de la méthode DFT B3LYP associée à différentes bases. Les énergies sont exprimées en kJ.mol^{-1} . La base Lanl2DZ++* correspond à la base Lanl2DZ rendue flexible et à laquelle une fonction de polarisation et une fonction diffuse ont été ajoutées. ^a Valeurs tirées de la Référence [133].	101
7.2	Comparaison des énergies optimisées, E , et des distances interatomiques à l'équilibre, R_e , calculées au niveau B3LYP/Lanl2DZ pour différentes valeurs de multiplicité de spin de ZrO^+ et SrO^+ . Les valeurs de référence sont $E(\text{ZrO}^+)_{ref} = -121,482424$ Hartree, $R_e(\text{ZrO}^+)_{ref} = 1,740$ Å et $E(\text{SrO}^+)_{ref} = -105,359684$ Hartree, $R_e(\text{SrO}^+)_{ref} = 2,350$ Å.	102
7.3	Analyse de la population électronique de ZrO^+ et SrO^+ pour différents états de spin, obtenue par un calcul NBO au niveau B3LYP/Lanl2DZ, et distances interatomiques correspondantes. La configuration électronique de valence de l'état fondamental de l'atome d'oxygène est $2s^{2,00}2p^{4,00}$ et celles des cations Zr^+ et Sr^+ respectivement $4d^{2,00}5s^{1,00}$ et $5s^{1,00}$	102
7.4	Energies de liaison D_e (en kJ.mol^{-1}) pour les espèces concernées par la résolution de l'interférence $^{90}\text{Zr}/^{90}\text{Sr}$ par O_2 . ^a Références [131, 133, 139, 143], ^b Référence [135].	107
7.5	Enthalpies de réaction $\Delta_r H$, calculées avec la méthode DFT B3LYP et la base optimisée Lanl2DZ++*. Les données expérimentales sont tirées des Références [131, 133]. ^a Aucune valeur n'est indiquée, car à notre connaissance, l'enthalpie de formation de SrO_2^+ n'a encore jamais été déterminée.	109
8.1	Réactivité comparée des cinq ions lanthanides Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ avec O_2 , N_2O et CO_2 sur l'ICP-MS Q X7 (<i>Thermo Fisher Scientific</i>) et un ICP-SIFT-MS. Les enthalpies de réaction, $\Delta_r H$, pour le transfert d'un atome O sont exprimées en kJ.mol^{-1} et tirées de la Référence [31]. L'incertitude sur ces valeurs est de ± 18 kJ.mol^{-1} . Les constantes cinétiques de réaction, k_r , sont exprimées en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les valeurs de k_r et des efficacités, k_r/k_c , sont tirées des Références [31] et [35]. k_c est la constante de collision calculée sur l'isotope le plus abondant à partir de la méthode de la trajectoire paramétrée de Su et Chesnavich [28].	115
8.2	Formes majoritaires et produits formés les plus stables pour la réaction, dans la cellule de l'IC-MS Q X7, des ions lanthanides Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ avec NH_3	121
8.3	Pression dans la cellule de l'ICP-MS Q X7 et nombre minimal de collisions, N_{coll} , pour des débits de NH_3 compris entre 0 et $1,01$ mL.min^{-1} . La section efficace de NH_3 utilisée pour le calcul de N_{coll} est prise dans le Tableau 5.1. Pour rappel, 1 mTorr = $0,13328$ Pa.	122
8.4	Pression dans la cellule de l'ICP-MS MC Isoprobe et nombre minimal de collisions, N_{coll} , pour des débits de NH_3 compris entre 0 et $1,4$ mL.min^{-1} . La section efficace de NH_3 utilisée pour le calcul de N_{coll} est prise dans le Tableau 5.1. Pour rappel, 1 mTorr = $0,13328$ Pa.	123

8.5	Vitesses v_i des ions dans la zone de réaction de l'ICP-MS MC Isoprobe, déterminées à partir de la pente, $lk_1/\pi r^2 v_i^2$, de la décroissance linéaire de leur signal dans un graphe semilogarithmique et des constantes cinétiques k_1 , mesurées par ICP/SIFT-MS. La longueur l et le rayon interne r de la cellule valent respectivement 29,6 cm et 0,2 cm. L'incertitude sur la mesure de la pente de la décroissance est inférieure 10 % et celle qui en résulte pour la détermination des vitesses v_i est évaluée entre 5 et 10 %. L'incertitude sur la valeur moyenne \bar{v}_i correspond à l'écart-type sur les 11 déterminations de v_i	124
8.6	Comparaison des constantes cinétiques des réactions successives de formation d'adduits de l'ion Ag^+ avec l'ammoniac, déterminées sur l'ICP-MS MC Isoprobe et l'ICP/SIFT-MS [61]. Les constantes k_i sont exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'incertitude sur les valeurs ICP/SIFT-MS est de $\pm 30\%$, alors que celle sur les constantes déterminées ici est de $\pm 50\%$	126
8.7	Comparaison des constantes cinétiques des réactions successives de formation d'adduits de l'ion Ru^+ avec l'ammoniac, déterminées sur l'ICP-MS MC Isoprobe et l'ICP/SIFT-MS [59]. Les constantes k_i sont exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'incertitude sur les valeurs ICP/SIFT-MS est de $\pm 30\%$, alors que celle sur les constantes déterminées ici est de $\pm 50\%$	127
8.8	Constantes cinétiques, k_i , exprimées en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et déterminées sur l'ICP-MS MC Isoprobe, pour les réactions successives de formation d'adduits des ions Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ avec l'ammoniac. L'incertitude sur les valeurs est estimée à $\pm 50\%$. Les conditions dans la zone de réaction sont $\bar{v}_i = 4,28 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $l = 29,6 \text{ cm}$ et $T = 298 \text{ K}$. L'efficacité, k_1/k_{cap} , de la première réaction d'addition de NH_3 sur l'ion monoatomique Ln^+ , fait intervenir la constante de collision, $k_{cap} = 2,02 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, déterminée à partir de la méthode de la trajectoire paramétrée, développée par Su et Chesnavich [28].	128
8.9	Formes majoritaires et produits formés les plus stables pour la réaction des ions lanthanides Nd^+ , Sm^+ , Eu^+ , Gd^+ et Dy^+ avec NH_3 dans la cellule de l'IC-MS MC Isoprobe.	129
8.10	Propriétés électroniques pour les cinq cations lanthanide de l'étude. Les énergies de promotion électronique, PE , sont tirées de la Référence [31].	132
8.11	Températures effectives, T_{eff} , pour les lanthanides du début et de la fin de la série. Ces valeurs ont été déduites des constantes cinétiques k_1 mesurées sur l'ICP-MS MC pour la réaction des ions Ln^+ avec l'ammoniac. Les températures, déterminées à partir des études par ICP/SIFT-MS de la littérature, pour la réaction des ions Ln^+ avec N_2O [31], NO [33] et CH_3F [37] sont reportées pour comparaison.	135

Bibliographie

- [1] M.R. Sievers MR and P.B. Armentrout. Gas-phase activation of carbon dioxide by niobium and niobium monoxide cations. *Int. J. Mass Spectrom.*, 180 :103–115, 1998.
- [2] A. Bjarnason and D.P. Ridge. Gas-phase reactions of M^+ and MO^+ ($M = Sc, Ti, V$) with toluene. *Organometallics*, 17(9) :1889–1893, 1998.
- [3] T.M. Bernhardt. Gas-phase kinetics and catalytic reactions of small silver and gold clusters. *Int. J. Mass Spectrom.*, 243(1) :1–29, 2005.
- [4] D.K. Bohme and H. Schwarz. Gas-phase catalysis by atomic and cluster metal ions : The ultimate single-site catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :2236–2354, 2005.
- [5] S. Feil, G.K. Koyanagi, A.A. Viggiano, and D.K. Bohme. Ozone reactions with alkaline-earth metal cations and dications in the gas phase : Room-temperature kinetics and catalysis. *J. Phys. Chem. A*, 111(51) :13397–13402, 2007.
- [6] F. Rondinelli, N. Russo, and M. Toscano. On the origin of the different performance of iron and manganese monocations in catalyzing the nitrous oxide reduction by carbon oxide. *Inorg. Chem.*, 46(18) :7489–7493, 2007.
- [7] V. Blagojevic and D.K. Bohme. Catalytic reduction of N_2O by CO on benzene clusters of Fe^+ : Catalytic poisoning by CO. *Int. J. Mass Spectrom.*, 254(3) :152–154, 2006.
- [8] D.K. Bohme. Gaseous ions and chemical mass spectrometry. *Can. J. Chem.*, 86(3) :177–198, 2008.
- [9] S. Petrie and D.K. Bohme. Mass spectrometric approaches to interstellar chemistry. In C.A. Schalley, editor, *Modern Mass Spectrometry*, pages 37–75. Springer-Verlag, Heidelberger Platz 3, D-14197 Berlin, Germany, 2003.
- [10] A.J. Midey and A.A. Viggiano. Kinetics of sulfur oxide, sulfur fluoride, and sulfur oxyfluoride anions with atomic species at 298 and 500 K. *J. Phys. Chem. A*, 111(10) :1852–1859, 2007.
- [11] S. Petrie and D.K. Bohme. Ions in space. *Mass Spectrom. Rev.*, 26(2) :258–280, 2007.
- [12] N.G. Adams and D. Smith. The selected ion flow tube (SIFT) ; A technique for studying ion-neutral reactions. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 21(3-4) :349–359, 1976.
- [13] D.R. Bandura, V.I. Baranov, and S.D. Tanner. Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS. *J. Anal. Chem.*, 370 :454–470, 2001.

- [14] G.C. Eiden, C.J. Barinaga, and D.W. Koppenaal. Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 11(1) :37–42, 1997.
- [15] E.E. Ferguson, F.C. Fehsenfeld, and A.L. Schmeltekopf. Flowing afterglow measurements of ion-neutral reactions. In D.R. Bates and I. Estermann, editors, *Advances in Atomic and Molecular Physics Volume 5*, pages 1–56. Academic Press, New York London, 1969.
- [16] T. Fujii. Alkali-metal ion/molecule association reactions and their applications to mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 19 :111–138, 2000.
- [17] J.W. Olesik and D.R. Jones. Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 :141–159, 2006.
- [18] G.K. Koyanagi, V.V. Lavrov, V. Baranov, D. Bandura, S. Tanner, J.W. McLaren, and D.K. Bohme. A novel inductively coupled plasma/selected-ion flow tube mass spectrometer for the study of reactions of atomic and atomic oxide ions. *Int. J. Mass Spectrom.*, 194(1) :L1–L5, 2000.
- [19] Z. Herman. The crossed-beam scattering method in studies of ion-molecule reaction dynamics. *Int. J. Mass Spectrom.*, 212 :413–443, 2001.
- [20] P.B. Armentrout. Guided ion beam studies of transition metal-ligand thermochemistry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 227(3) :289–302, 2003.
- [21] K.M. Ervin. Experimental techniques in gas-phase ion thermochemistry. *Chem. Rev.*, 101(2) :391–444, 2001.
- [22] P.B. Armentrout. Fundamentals of ion-molecule chemistry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :571–580, 2004.
- [23] D. Schröder, H. Schwarz, D.E. Clemmer, Y. Chen, P.B. Armentrout, V.I. Baranov, and D.K. Bohme. Activation of hydrogen and methane by thermalized FeO^+ in the gas phase as studied by multiple mass spectrometric techniques. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 161 :175–191, 1997.
- [24] P.B. Armentrout. Kinetic energy dependence of ion-molecule reactions : guided ion beams and threshold measurements. *Int. J. Mass Spectrom.*, 200 :219–241, 2000.
- [25] P. Langevin. *Ann. chim. phys.*, 5 :245, 1905.
- [26] G. Gioumousis and D.P. Stevenson. Reactions of gaseous molecule ions with gaseous molecules. V. Theory. *J. Chem. Phys.*, 29(2) :294–299, 1958.
- [27] T. Su and M.T. Bowers. Theory of ion-polar molecule collisions. Comparison with experimental charge transfer reactions of rare gas ions to geometric isomers of difluorobenzene and dichloroethylene. *J. Chem. Phys.*, 58(7) :3027–3037, 1973.
- [28] T. Su and W.J. Chesnavich. Parametrization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *J. Chem. Phys.*, 76(10) :5183–5185, 1982.

- [29] G.K. Koyanagi, D. Caraiman, V. Blagojevic, and D.K. Bohme. Gas-phase reactions of transition-metal ions with molecular oxygen : Room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 106(18) :4581–4590, 2002.
- [30] SYFT. Calibration of SIFT-MS instrumentation. Technical Report TNE-002-01.0, SYFT Technologies Ltd, January 2005.
- [31] G.K. Koyanagi and D.K. Bohme. Oxidation reactions of lanthanide cations with N_2O and O_2 : Periodicities in reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 105 :8964–8968, 2001.
- [32] V. Blagojevic, E. Flaim, M. J. Y. Jarvis, G. K. Koyanagi, and D. K. Bohme. Nitric oxide as an electron donor, an atom donor, an atom acceptor and a ligand in reactions with atomic transition-metal and main-group cations in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, 109 :11224–11235, 2005.
- [33] V. Blagojevic, E. Flaim, M. J. Y. Jarvis, G. K. Koyanagi, and D. K. Bohme. Gas-phase reactions of nitric oxide with atomic lanthanide cations : Room-temperature kinetics and periodicity in reactivity. *Int. J. Mass Spectrom.*, 249-250 :385–391, 2006.
- [34] P. Cheng, G.K. Koyanagi, and D.K. Bohme. Carbon disulfide reactions with atomic transition-metal and main-group cations : Gas-phase room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 110 :2718–2728, 2006.
- [35] P. Cheng, G.K. Koyanagi, and D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with CO_2 and CS_2 : Room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 110(47) :12832–12838, 2006.
- [36] R.K. Milburn, V.I. Baranov, A.C. Hopkinson, and D.K. Bohme. Sequential ligation of Mg^+ , Fe^+ , $(c - C_5H_5)Mg^+$, and $(c - C_5H_5)Fe^+$ with ammonia in the gas phase : Transition from coordination to solvation in the sequential ligation of Mg^+ . *J. Phys. Chem. A*, 102 :9803–9810, 1998.
- [37] G.K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M.J.Y. Jarvis, and D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with methyl fluoride : Periodicities in reactivity. *Int. J. Mass Spectrom.*, 241 :189–196, 2005.
- [38] X. Zhao, G.K. Koyanagi, and D.K. Bohme. Reactions of methyl fluoride with atomic transition-metal and main-group cations : Gas-phase room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 110 :10607–10618, 2006.
- [39] D.K. Bohme, 2008. www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/element/Gd.html.
- [40] K.M. Ervin and P.B. Armentrout. Translational energy dependence of $Ar^+ + XY \rightarrow ArX^+ + Y$ ($XY = H_2, D_2, HD$) from thermal to 30 eV c.m.. *J. Chem. Phys.*, 83(1) :166–189, 1985.
- [41] K.M. Ervin and P.B. Armentrout. Energy dependence, kinetic isotope effects, and thermochemistry of the nearly thermoneutral reactions $N^+(^3P) + H_2(HD, D_2) \rightarrow NH^+(ND^+) + H(D)$. *J. Chem. Phys.*, 86(5) :2659–2673, 1987.
- [42] Y-M. Chen, D.E. Clemmer, and P.B. Armentrout. Gas-phase thermochemistry of VH and CrH . *J. Chem. Phys.*, 98(6) :4929–4936, 1993.

- [43] S.J. Ye, R.M. Moision, and P.B. Armentrout. Sequential bond energies of water to sodium glycine cation. *Int. J. Mass Spectrom.*, 240(3) :233–248, 2005.
- [44] H. Koizumi, M. Larson, F. Muntean, and P.B. Armentrout. Sequential bond energies of $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Ag}^+(\text{dimethylether})_n$, $n = 1 - 4$, determined by threshold collision-induced dissociation. *Int. J. Mass Spectrom.*, 228(2-3) :221–235, 2003.
- [45] J.C. Amicangelo and P.B. Armentrout. Ligand exchange reactions of sodium cation complexes examined using guided ion beam mass spectrometry : Relative and absolute dissociation free energies and entropies. *J. Phys. Chem. A*, 108(48) :10698–10713, 2004.
- [46] R.H. Schultz, K.C. Crellin, and P. B. Armentrout. Sequential bond energies of $\text{Fe}(\text{CO})_x^+$ ($x = 1 - 5$) : Systematic effects on collision-induced dissociation measurements. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 :8590 – 8601, 1991.
- [47] E.R. Fisher and P.B. Armentrout. Electronic effects in C – H and C – C bond activation : Reactions of excited-state Cr^+ with propane, butane, methylpropane, and dimethylpropane. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 :2049–2055, 1992.
- [48] F-X. Li and P.B. Armentrout. Activation of methane by gold cations : Guided ion beam and theoretical studies. *J. Chem. Phys.*, 125(13) :133114–133127, 2006.
- [49] N. Aristov and P.B. Armentrout. Collision-induced dissociation of vanadium monoxide ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(21) :1806 – 1819, 1986.
- [50] M. Sabidó, J.M. Lucas an J. de Andrés, J. Sogas, M. Albertí, A. Aguilar, D. Bassi, D. Ascenzi, P. Franceschi, P. Tosi, and F. Pirani. Guided ion beams study of ion-molecule reactions at low collision energies : The Li^+ -acetone adduct formation in the 0.10-1.00 eV center of mass energy range. *Chem. Phys. Lett.*, 442(1-3) :28–34, 2007.
- [51] G.I. Mackay, G.D. Vlachos, D.K. Bohme, and H.I. Schiff. Studies of reactions involving C_2H_x^+ ions with HCN using a modified selected ion flow tube. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 36 :259–270, 1980.
- [52] A.B. Raksit and D.K. Bohme. Studies of reactions of C_3H^+ ions in the gas phase at 296 ± 2 K. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.*, 55 :69–82, 1983/1984.
- [53] S.T. Graul and R.R. Squires. Advances in flow reactor techniques for the study of gas-phase ion chemistry. *Mass Spectrom. Rev.*, 7(3) :263–358, 1988.
- [54] P.D. Goldan, A.L. Schmeltekopf, Fehsenfeld, H.I. Schiff, and E.E. Ferguson. Thermal-energy ion-neutral reaction rates. II. Some reactions of ionospheric interest. *J. Chem. Phys.*, 44(11) :4095–4103, 1966.
- [55] F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltekopf, P.D. Goldan, H.I. Schiff, and E.E. Ferguson. Thermal-energy ion-neutral reaction rates. I. Some reactions of helium ions. *J. Chem. Phys.*, 44(11) :4087–4094, 1966.
- [56] F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltekopf, and E.E. Ferguson. Thermal-energy ion-neutral reaction rates. VII. Some hydrogen-atom abstraction reactions. *J. Chem. Phys.*, 46(7) :2802–2808, 1967.

- [57] R.C. Bolden, R.S. Hemsworth, M.J. Shaw, and N.D. Twiddy. Measurements of thermal-energy ion-neutral reaction rate coefficients for rare gas ions. *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 3 :45–60, 1970.
- [58] N.G. Adams, M.J. Church, and D. Smith. An experimental and theoretical investigation of the dynamics of a flowing afterglow plasma. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 8 :1409–1422, 1975.
- [59] S.I. Gorelski, V.V. Lavrov, G.K. Koyanagi, and D.K. Bohme. Effect of spin crossing on the kinetics of sequential ligation of Ru^+ with ammonia in the gas phase at room temperature. *J. Phys. Chem. A*, 105 :9410–9414, 2001.
- [60] D.R. Bandura, V.I. Baranov, A.E. Litherland, and S.D. Tanner. Gas phase ion-molecule reactions for resolution of atomic isobars : AMS and ICP-MS perspectives. *Int. J. Mass Spectrom.*, 255-256 :312–327, 2006.
- [61] T. Shoeib, R.K. Milburn, G.K. Koyanagi, and D.K. Bohme. A study of complexes $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n^+$ and $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$, where $n=1-8$: Competition between direct coordination and solvation through hydrogen bonding. *Int. J. Mass Spectrom.*, 201 :87–100, 2000.
- [62] R. Liyanage and P.B. Armentrout. Ammonia activation by iron : state-specific reactions of $\text{Fe}^+(\text{}^6\text{D}, \text{}^4\text{F})$ with ND_3 and the reactio of FeNH^+ with D_2 . *Int. J. Mass Spectrom.*, 241 :243–260, 2005.
- [63] J.L. Rivail. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*. CNRS Editions, 2nde édition edition, 1999.
- [64] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89–110, 1928.
- [65] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. III. Term values and intensities in series in optical spectra. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24(3) :426–437, 1928.
- [66] L.H. Thomas. The calculation of atomic field. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23 :542–548, 1927.
- [67] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607, 1927. En langue italienne.
- [68] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :864–871, 1964.
- [69] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648–5652, 1993.
- [70] P.J. Hay and W.R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 82(1) :270–283, 1985.
- [71] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, and F. Weinhold. Nbo 5.0., 2001. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison.
- [72] R.F. Browner, J.A. Caruso, D.J. Douglas, A.G. Gustavsson, D.A. Haydar, G. Horlick, R.A. Huff, L.A. Iacone, G. Jung, H.M. Kingston, G. Lapitajs, H. Liu, J.A. McLean, C.W. McLeod, J.-M. Mermet, D.J. Mills, M.G. Minnich, A. Montaser, E. Schröder, H.E. Taylor, S.D. Tanner, I.L. Turner,

- P.J. Turner, N.P. Vela, P.J. Walter, H. Zhang, and B.S. Zimmer. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, a montaser edition, 1998.
- [73] R.S. Houk and N. Praphairaksit. Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta Part B*, 56 :1069–1096, 2001.
- [74] N. Yamada, J. Takahashi, and K. Sakata. The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole collision cell ICP-MS under non-thermalized conditions. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 :1213–1222, 2002.
- [75] T.W. Burgoyne, G.M. Hieftje, and R.A. Hites. Reducing the energy distribution in a plasma-source sector field mass spectrometer interface. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12(8) :1149–1153, 1997.
- [76] P.K. Appelblad, I. Rodushkin, and D.C. Baxter. The use of Pt guard electrode in inductively coupled plasma sector field mass spectrometry : advantages and limitations. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :359–364, 2000.
- [77] S.D. Tanner, V.I. Baranov, and D.R. Bandura. Reaction cells and collision cells for ICP – MS : A tutorial review. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 :1361–1452, 2002.
- [78] J.M. Barrero Moreno, M. Betti, and J.I. Garcia Alonso. Determination of Neptunium and Plutonium in the presence of high concentrations of Uranium by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 :355–361, 1997.
- [79] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell, and M.R. Nelson. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger : application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Anal. Chim. Acta*, 310 :63–78, 1995.
- [80] C. Pin and S. Joannon. Combined cation-exchange and extraction chromatography for the concomitant separation of Zr, Hf, Th, and the Lanthanides from geological materials. *Talanta*, 57 :393–403, 2002.
- [81] Y. Fujikawa, M. Sugahara, E. Ikeda, and M. Fukui. Analysis of trace actinide elements in soil organic matter : optimization of sample processing to improve chemical separation of U and Pu. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 252 :399–405, 2002.
- [82] F. Chartier, M. Aubert, and M. Pilier. Determination of Am and Cm in spent nuclear fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography. *J. Anal. Chem.*, 364 :320–327, 1999.
- [83] T. Yokoyama, A. Makishima, and E. Nakamura. Separation of thorium and uranium from silicate rock samples using two commercial extraction chromatographic resins. *Anal. Chem.*, 71 :135–141, 1999.
- [84] C. Marechal. *Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : méthode, variabilité naturelle et application océanographique*. PhD thesis, Université Joseph Fournier - Grenoble I, 1998.

- [85] A.P. Vonderheide, M.V. Zoriy, A.V. Izmer, C. Pickhardt, J.A. Caruso, P. Ostapczuk, R. Hille, and J.S. Becker. Determination of ^{90}Sr at ultratrace levels in urine by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :675–680, 2004.
- [86] S.D. Tanner. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled cold plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 :905–921, 1995.
- [87] F. Vanhaecke. Alternative means for the elimination of interferences. *Anal. Bioanal. Chem.*, 372 :20–21, 2002.
- [88] K.E. Milgram, F.M. White, K.L. Goodner, C.H. Watson, D.W. Koppelaar, C.J. Barinaga, B.H. Smith, J.D. Winefordner, A.G. Marshall, R.S. Houk, and JR. Eyler. High-Resolution Inductively Coupled Plasma Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 69 :3714–3721, 1997.
- [89] G. Holland. *Fundamentals of plasma source mass spectrometry : new developments and applications*. PE-SCIEX, 71 Four Valley Drive, Concord, Ontario, Canada, 14K 4V8, 1999. S.D. Tanner and V.I. Baranov, Pages 46-62.
- [90] Z. Du and R.S. Houk. Attenuation of metal oxide ions with hydrogen in a hexapole collision cell in ICP – MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :383–388, 2000.
- [91] W. Chen, T. Olney, and D.J. Douglas. Gas dynamics of the ICP – MS interface : Impact pressure probe measurements of gas flow profiles. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 :9–17, 1999.
- [92] W. Umrath. *Fundamentals of Vacuum Technology*. Products and References Book. Leybold Vacuum, Cologne, 2002. Chapitre 9, Page 142, Tableau 3.
- [93] W. Umrath. *Fundamentals of Vacuum Technology*. Products and References Book. Leybold Vacuum, Cologne, 2002. Chapitre 1, Page 12.
- [94] D.K. Bohme, 2008. http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/tpp_Reagent_Properties.html.
- [95] D.W. Koppelaar, G.C. Eiden, and C.J. Barinaga. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry : Development, status, and applications. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 :561–570, 2004.
- [96] R. Brennetot, L. Pierry, T. Atamyan, G. Favre, and D. Vailhen. Optimisation of the operating conditions of a quadrupole ICP – MS with hexapole collision/reaction cell for the analysis of selenium-79 in spent nuclear fuel using experimental designs. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008. Soumis.
- [97] B. Hattendorf and D. Günther. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :1125–1131, 2000.
- [98] P.R.D. Mason, K. Kaspers, and M.J. van Bergen. Determination of sulfur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP – MS incorporating hexapole ion optics. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 :1067–1074, 1999.
- [99] S.E. O'Brien, B.W. Acon, S.F. Boulyga, J.S. Becker, and H.J. Dietze. Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 :230–238, 2003.

- [100] S.D. Tanner, V.I. Baranov, and U. Vollkopf. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry. Part III : Optimization and analytical performance. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 :1261–1269, 2000.
- [101] M. Iglesias, N. Gilon, E. Poussel, and J.-M. Mermet. Evaluation of an ICP-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non-interfered elements using the same gas conditions. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17(10) :1240–1247, 2002.
- [102] L.J. Moens, F.F. Vanhaecke, D.R. Bandura, V.I. Baranov, and S.D. Tanner. Elimination of isobaric interferences in ICP-MS using ion-molecule reaction chemistry : Rb/Sr age determination of magnetic rocks, a case study. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 :991–994, 2001.
- [103] B. Hattendorf, D. Gunther, M. Schonbachler, and A. Halliday. Simultaneous ultratrace determination of Zr and Nb in chromium matrixes with ICP-DRC-MS. *Anal. Chem.*, 73(22) :5494–5498, 2001.
- [104] D.R. Bandura, V.I. Baranov, and S.D. Tanner. Inductively coupled plasma mass spectrometer with axial field in a quadrupole reaction cell. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 13(10) :1176–1185, 2002.
- [105] S.D. Tanner, C.S. Li, V. Vais, V. Baranov, and D.R. Bandura. Chemical resolution of Pu⁺ from U⁺ and Am⁺ using a band pass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 76 :3042–3048, 2004.
- [106] H. Niu and R.S. Houk. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 51(8) :779–815, 1996.
- [107] A.L. Gray and J.G. Williams. System optimisation and the effect on polyatomic, oxide and doubly charged ion response of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometry instrument. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2(6) :599–606, 1987.
- [108] R.S. Houk, J.K. Schoer, and J.S. Crain. Plasma potential measurements for inductively coupled plasma mass spectrometry with a center-tapped load coil. , *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 :283–286, 1987.
- [109] J.E. Fulford and D.J. Douglas. Ion kinetic energies in inductively coupled plasma/mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 40(7) :971–974, 1986.
- [110] Micromass. *Isoprobe User's Guide*. Floats Road, Wythenshawe, Manchester M23 9 LZ, UK, 1 edition. Chapter 3 : The Hexapole and Ion Optics, p.32.
- [111] V.N. Epov, V. Taylor, D. Lariviere, R.D. Evans, and R.J. Cornett. Collision cell chemistry for the analysis of radioisotopes by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 258 :473–482, 2003.
- [112] Bronkhorst HIGH-TECH B.V. Fluidat on the net, version 1.18/5.70, 2008. <http://www.fluidat.com/default.asp> [2008, June 17].
- [113] J.A. Olivares and R.S. Houk. Kinetic energy distributions of positive ions in an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Appl. Spectrosc.*, 39(6) :1070–1077, 1985.

- [114] J.B. Olsen, J.H. Macedone, and P.B. Farnsworth. Source gas kinetic temperatures in an ICP-MS determined by measurements of the gas velocities in the first vacuum stage. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 :856–860, 2006.
- [115] M.A. Dexter, H.J. Reid, and B.L. Sharp. The effect of ion energy on reactivity and species selectivity in hexapole collision/reaction cell ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 :676–681, 2002.
- [116] N. Jakubowski, B.J. Raeymaekers, J.A.C. Broekaert, and D. Stuewer. Study of plasma potential effects in a 40 MHz inductively coupled plasma mass spectrometry system. *Spectrochim. Acta Part B*, 44B(2) :219–228, 1989. Research note.
- [117] M. Huang, S.A. Lehn, E.J. Andrews, and G.M. Hieftje. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz. *Spectrochim. Acta Part B*, 52B(8) :1173–1193, 1997.
- [118] S.D. Tanner. Plasma temperature from ion kinetic energies and implications for the source of diatomic oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 :891–897, 1993.
- [119] A.L. Gray, R.S. Houk, and J.G. Williams. Langmuir probe potential measurements in the plasma and their correlation with mass spectral characteristics in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 :13–20, 1987.
- [120] C.J. Park and S.M. Noh. Langmuir probe potential measurements of an inductively coupled plasma : effect of radiofrequency and shield between load coil and plasma. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 :715–720, 1998.
- [121] F. Vanhaecke, R. Dams, and C. Vandecasteele. Zone model as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 :433–438, 1993.
- [122] M. Samson, J.P. Grouiller, J. Pavageau, P. Marimbeau, J. Pinel, and J.M. Vidal. CESAR : A simplified evolution code for reprocessing applications. In *5th International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal*, pages 986–993, Nice Acropolis, 1998. SFEN, Paris, FRANCE.
- [123] A. Alvarez and N. Navarro. Method for actinides and Sr-90 determination in urine samples. *Appl. Radiat. Isotopes*, 47(9-10) :869–873, 1996.
- [124] V.F. Taylor, R.D. Evans, and R.J. Cornett. Determination of ^{90}Sr in contaminated environmental samples by tuneable bandpass dynamic reaction cell ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387(1) :343–350, 2007.
- [125] H. Isnard, M. Aubert, P. Blanchet, R. Brennetot, F. Chartier, V. Geertsen, and F. Manuguerra. Determination of $^{90}\text{Sr}/^{238}\text{U}$ ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$ separation in a collision-reaction cell. *Spectrochim. Acta Part B*, 61(2) :150–156, 2006.
- [126] Z. Grahek, I. Eskinja, K. Kosutic, , S. Lulic, , and K. Kvastek. Isolation of radioactive strontium from natural samples : A semi-automatic procedure. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 241(3) :617–626, 1999.

- [127] S.B. Clark. Separation and determination of radiostrontium in calcium carbonate matrices of biological origin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 194(2) :297–302, 1995.
- [128] J.T. Chuang and J.G. Lo. The solvent extraction of carrier-free ^{90}Y from ^{90}Sr with crown ethers. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 189(2) :307–317, 1995.
- [129] J.S. Becker and H.-J. Dietze. Ultratrace and precise isotope analysis by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 :1057–1063, 1998.
- [130] N. Jakubowski, L. Moens, and F. Vanhaecke. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochim. Acta Part B*, 53(13) :1739–1763, 1998.
- [131] M.R. Sievers, Y.-M. Chen, and P.B. Armentrout. Metal oxide and carbide thermochemistry of Y^+ , Zr^+ , Nb^+ , and Mo^+ . *J. Chem. Phys.*, 105(15) :6322–6333, 1996.
- [132] B. Hattendorf and D. Günther. Strategies for method development for an inductively coupled plasma mass spectrometer with bandpass reaction cell. Approaches with different reaction gases for the determination of selenium. *Spectrochim. Acta Part B*, 58 :1–13, 2003.
- [133] S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, and W.G. Mallard. Gas-phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, 17(1) :433–438, 1988.
- [134] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Menonucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople. Gaussian 03, 2003. Revision B.05.
- [135] F. Rondinelli, N. Russo, and M. Toscano. CO_2 activation by Zr^+ and ZrO^+ in gas phase. *Theor. Chem. Acc.*, 115 :434–440, 2006.
- [136] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, and J. Weber. Molekel 4.0, 2000. Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland.
- [137] S. Portmann and H.P. Lüthi. MOLEKEL : An interactive molecular graphics tool. *Chimia*, 54 :766–770, 2000.
- [138] V.V. Lavrov, V. Blagojevic, G.K. Koyanagi, G. Orlova, and D. K. Bohme. Gas-phase oxidation and nitration of first, second and third-row atomic cations in reactions with nitrous oxide : Periodicities in reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 108 :5610–5624, 2004.
- [139] M.R. Sievers and P.B. Armentrout. Oxidation of CO and reduction of CO_2 by gas phase Zr^+ , ZrO^+ , and ZrO_2^+ . *Int. J. Mass Spectrom.*, 185/186/187 :117–129, 1999.

- [140] R.J. Van Zee, S. Li, and W.Jr Weltner. Ground electronic states of ZrO^+ , HfO^+ , and Nb_2^+ . ESR spectra of the matrix-isolated ions. *Chem. Phys. Lett.*, 271(4) :381–386, 1994.
- [141] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Chem.*, 70 :560–571, 1992.
- [142] S. Huzinaga and M. Klobukowski. Well-tempered Gaussian basis sets for the calculation of matrix Hartree-Fock wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.*, 212(3-4) :260–264, 1993.
- [143] D. Schröder, H. Schwarz, and S. Shaik. *Structure and Bonding*. vol. 97. Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, 2000. Chapitre 1, Page 12.
- [144] L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, and W.C. Ermler. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. III. Rb through Xe. *J. Chem. Phys.*, 87(5) :2812–2824, 1987.
- [145] S. Chiodo, N. Russo, and E. Sicilia. Newly developed basis sets for density functional calculations. *J. Comp. Chem.*, 26(2) :175–184, 2004.
- [146] E. Murad and D.L. Hildenbrand. Thermochemical properties of gaseous ZrO and ZrO_2 . *J. Chem. Phys.*, 63(3) :1133–1139, 1975.
- [147] J.B. Pedley and E.M. Marshall. Thermochemical data for gaseous monoxides. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12(4) :967–1031, 1983.
- [148] D.K. Bohme. Data Transferability Issues : SIFT versus Reaction Cell Kinetics, 2008. http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/kdb_SIFT_V_RCCC.html [2008, June 20].
- [149] J.B. Schilling and J.L. Beauchamp. Hydrocarbon activation by gas-phase lanthanide cations : Interaction of Pr^+ , Eu^+ , and Gd^+ with small alkanes, cycloalkanes, and alkenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 110 :15–24, 1988.
- [150] J.K. Gibson. Role of atomic electronics in f-element bond formation : Bond energies of lanthanide and actinide oxide molecules. *J. Phys. Chem. A*, 107 :7891–7899, 2003.
- [151] NIST ASD Team. Nist atomic spectra database (version 3.1.5), 2008. <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, June 16].