

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

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

**LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DE
L'ENVIRONNEMENT ET DE L'ESPACE**

THÈSE présentée par :
Barnabé CHERVILLE

soutenue le : **30 Août 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline / Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers - Planétologie

Optimisation de développements de spectrométrie de
masse Orbitrap™ pour l'analyse de la matière simulant
celle de mondes océans

THÈSE dirigée par :

M. GUIMBAUD Christophe	Professeur, Université d'Orléans/LPC2E
Mme BRIOIS Christelle	Maître de conférences, Université d'Orléans/LPC2E
<i>Co-encadrante</i>	

RAPPORTEURS :

M. DROSSARD Pierre	Directeur de recherche, IAP
M. LEBLANC François	Directeur de recherche, LATMOS
<i>Président du jury</i>	

JURY :

Mme BAKLOUTI Donia	Maître de conférences, Université Paris-Saclay/IAS
Mme BRIOIS Christelle	Maître de conférences, Université d'Orléans/LPC2E
M. DROSSARD Pierre	Directeur de recherche, LESIA/Observatoire de Paris
M. FOUCHER Frédéric	Ingénieur de recherche, CBM
M. GUIMBAUD Christophe	Professeur, Université d'Orléans/LPC2E
M. LEBLANC François	Directeur de recherche, LATMOS

*A mon père.
Merci d'avoir rendu tout cela possible
et de m'avoir toujours soutenu.*

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le résultat d'une longue aventure personnelle qui n'aurait pas pu avoir lieu sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier mes financeurs de thèse qui ont rendu cette thèse possible : le CNES, et particulièrement mon référent, Francis Rocard, et la région Centre-Val de Loire. Je remercie également l'Université d'Orléans qui a accepté et financé la prolongation de ma thèse suite aux confinements de 2020.

Merci également à Christelle pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur le CosmOrbitrap dès mon stage de M2, pour m'avoir encadré, soutenu et encouragé quotidiennement pendant plus de 4 ans et également pour m'avoir fait découvrir l'enseignement à l'université. Merci aussi pour ton aide pour les différents articles et abstracts que j'ai (parfois péniblement) rédigé et sans laquelle ils auraient été très différents.

Je remercie également mon jury de thèse, D. Baklouti, P. Drossart, F. Foucher et F. Leblanc pour leurs commentaires et questions lors de ma soutenance, ainsi pour leur lecture détaillée de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier mon équipe au LPC2E avec qui j'ai travaillé tout ce temps : Laurent, Bertrand, Jean-Pierre, Fabrice et Laura, ainsi que Dylan, Paola, Raphaël et Cécile, ainsi que tous les autres membres du consortium CosmOrbitrap rencontrés à diverses occasions.

J'ai eu la chance d'être suivi tout au long de ma thèse par plusieurs personnes : merci à N. Mazellier et H. Bourennane pour nos réunions de suivi annuelles organisées par l'école doctorale, ainsi qu'à Jean-Mattias Griessmeier et Jean-Louis Pinçon, pour nos réunions de suivi annuelles organisées cette fois par le laboratoire. Je voudrais également remercier mes autres collègues du LPC2E, avec lesquels j'ai travaillé ou que j'ai juste croisé dans les couloirs. Je remercie particulièrement Dominique pour son aide et Christophe, qui a bien voulu remplir le rôle de directeur de thèse officiel auprès de l'Université et pour son aide précieuse pour rendre ce manuscrit compréhensible.

Le projet OLYMPIA m'a amené à découvrir d'autres équipes et laboratoires. Merci à Yano, Ilya et Miroslav pour votre accueil à Prague, pour m'avoir permis de découvrir la ville et des conditions de travail différentes, voire déroutantes. Merci également à Ales, Bernd, Fabian et Frank pour votre aide et vos conseils pour réussir à faire fonctionner LILBID à Leipzig.

Cette thèse a également été l'occasion d'enseigner à plusieurs reprises, que ce soit au sein du département de chimie de l'Université d'Orléans ou en école primaire dans le cadre de l'ASTEP. Merci à toute l'équipe du bâtiment NG pour votre aide pour les TP de Chimie, à Christophe pour m'avoir convaincu de faire des TD de maths (c'était au final pas si terrible), ainsi qu'aux deux enseignantes de primaire qui m'ont confié leur classe quelques heures par semaine pour parler de sciences.

Je profite également de ce manuscrit pour remercier mes enseignants de Master à l'Université de Nantes pour m'avoir donné le goût de la recherche et de la planétologie, et tout particulièrement Gabriel, Caroline et Olivier.

Beaucoup de personnes m'ont également soutenu (parfois à leur manière) durant ces 4 années et quelques à Orléans, et cette thèse n'aurait pas été aussi agréable sans tous ces moments hors du labo. Tout d'abord, merci à Keyron et Avinash, membres fondateurs du Banter Squadron, pour tous ces moments passés ensemble et vos nombreux conseils, que ce soit pour la thèse ou le choix d'un taco. Merci également aux fidèles du Mardi Soir : Sylvie, Valentin, Julien, Alex, Anton, Lise et Clément pour ces rendez-vous réguliers divers et variés (même si c'était quand-même souvent pizza/bière). Je remercie aussi l'équipe du dimanche, Madeleine, Marielle, Natalie, Patrick, Manu et Camille, pour ces soirées passées au refuge à s'occuper de chats plus ou moins agréables.

Avec la crise sanitaire de 2020, de nombreux doctorants se sont retrouvés isolés. Pour certains, ça a été l'occasion de se retrouver sur des plateformes virtuelles, et notamment le serveur Discord PhD Students, qui rassemble environ 2000 doctorants et postdoctorants francophones. Si je n'ai pas eu l'occasion d'échanger avec la majorité d'entre eux, je tiens à remercier le Rush Final, avec qui nous avons pu partager lors de la rédaction de nos manuscrits respectifs et de la préparation de nos soutenances. Merci particulièrement à Camille, Marine, Marie, Malina, Julien, Catherine, Clémentine, Muriel, Olivia, Charlotte, Claudia et Hélène pour tous les moments partagés en ligne ou IRL.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers ma famille, qui m'a toujours encouragé et qui a toujours été présente : merci à JH, Marion et Léonard pour tout ce que vous avez fait pour moi durant ces années de thèse (et avant), que ce soit lors de mes trop rares séjours à Lille, ou lors de nos interminables discussions. Merci également à Françoise, Frédéric et Léna pour votre soutien. Merci également à Dubaï, qui a passé beaucoup trop de temps à essayer de s'asseoir sur mon clavier lorsque j'écrivais ce manuscrit.

Enfin, je tiens à te remercier, Isabelle, pour tout ce que tu as fait pour moi. Ça représente beaucoup trop de choses pour que je puisse en faire la liste, et je n'aurais jamais réussi à terminer cette thèse sans toi. Merci sincèrement d'avoir été à mes côtés et de continuer à l'être.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

2S-LAIMS : *2 Step – Laser Ablation and Ionization Mass Spectrometry*

ACP : *Aerosol Collector Pyrolyser*

ADN : *Acide DésoxyriboNucléique*

ARN : *Acide RiboNucléique*

AROMA : *Advanced Resolution Organic Molecular Analyzer*

CAPS : *Cassini Plasma Spectrometer*

CDA : *Cassini Dust Analyzer*

CI : *Chemical Ionization*

CORALS : *Characterization of Ocean Realms And Life Signatures*

COSIMA : *COmetary Secondary Ion Mass Analyzer*

CRATER : *Characterization of Regolith And Trace Economic Resources for lunar surface exploration*

DFMS : *Double Focusing Mass Spectrometer*

DraMS : *Dragonfly Mass Spectrometer*

eFT : *enhanced Fourier Transform*

EI : *Electron Ionization*

ELS : *Electron Spectrometer*

ESA : *European Space Agency*

ESI : *Electro Spray Ionization*

FT : *Fourier Transform*

FT-ICR : *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*

FWHM : *Full Width Half Maximum*

HV : *High Voltage*

IBS : *Ion Beam Spectrometer*

ICEE : *Instruments Concepts for Europa Exploration*

IMS : *Ion Mass Spectrometer*

INMS : *Ion Neutral Mass Spectrometer*

LAb : *Laser Ablation*

LACE : *Lunar Atmospheric Composition Experiment*

LILBID : *Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption*

LIMS : *Laser ablation Ionization Mass Spectrometer*

LOD : *Limit Of Detection*

LOQ : *Limit Of Quantification*

LTQ : *Linear Trap Quadrupole*

MALDI : *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*

MASPEX : *MAss Spectrometer for Planetary Exploration*

MatISSE : *Maturation of Instruments for Solar System Exploration*

MOMA : *Mars Organic Molecules Analyzer*

MS : *Mass Spectrometry*

NASA : *National Aeronautics and Space Administration*

Nd-YAG : *Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*

PA : *Pré-Amplificateur*

PI : *Principal Investigator*

PICASSO : *Planetary Instruments Concepts for the Advancement of Solar System Observation*

QIT : *Quadrupole Ion Trap*

RIA : *Relative Isotopic Abundances*

ROSES : *Research Opportunities in Space and Earth Sciences*

RTOF : *Reflectron Time Of Flight*

SAM : *Sample Analysis at Mars*

SIMS : *Secondary Ion Mass Spectrometry*

SNR : *Signal to Noise Ration*

SUDA : *SURface Dust Analyzer*

TF : *ThermoFisher*

TOF : *Time Of Flight*

TRL : *Technology Readiness Level*

TABLE DES MATIERES

Préambule.....	1
CHAPITRE 1 L'apport de la spectrométrie de masse dans l'exploration spatiale des mondes océans	5
1.1 Généralités sur la spectrométrie de masse.....	6
1.2 Les différentes techniques d'ionisation et d'analyse en masse.....	13
1.2.1 Les systèmes d'ionisation.....	13
1.2.2 Les analyseurs en masse.....	14
1.3 Spécificités de la spectrométrie de masse spatiale	16
1.4 Applications pour l'exploration des mondes océans.....	19
1.4.1 L'exploration passée des mondes océans : la mission NASA-ESA/Cassini-Huygens	21
1.4.2 Nouveaux objectifs scientifiques et nécessités instrumentales pour l'exploration future des mondes océans.....	32
CHAPITRE 2 Spatialisation d'un spectromètre de masse haute résolution de type Orbitrap : projet CosmOrbitrap.....	41
2.1 La cellule Orbitrap comme candidat à la spatialisation	41
2.1.1 Les pièges ioniques, précurseurs de l'Orbitrap	41
2.1.2 Fonctionnement de la cellule Orbitrap	43
2.1.3 Généralités sur le signal Orbitrap	47
2.1.4 Utilisations commerciales de la cellule Orbitrap.....	51
2.1.5 Avantages de la cellule Orbitrap pour sa spatialisation.....	53
2.2 Développement du CosmOrbitrap et ses projets de spatialisation	54
2.2.1 Projet CosmOrbitrap.....	54
2.2.2 Les projets actuels d'instruments complets de spectrométrie de masse intégrant le CosmOrbitrap.....	55
2.3 Description de l'instrument LAb-CosmOrbitrap integrant le prototype CosmOrbitrap	58
2.3.1 Système d'ionisation par ablation/désorption laser.....	59

2.3.2	Injection des ions dans la cellule Orbitrap et acquisition du signal.....	61
2.3.3	Préparation des échantillons	63
2.4	Effet des fonctions d'apodisation et du zero-padding sur le signal CosmOrbitrap.	64
2.4.1	Les fonctions d'apodisation	65
2.4.2	Effet du zero-padding.....	74
2.4.3	Bilan des effets des différentes techniques de traitement du signal	77
CHAPITRE 3 Spectromètre de masse laser-Orbitrap pour la caractérisation <i>in situ</i> d'environnements planétaires.....		81
3.1	Résumé des précédents travaux d'évaluation en performance d'un instrument de spectrométrie de masse de type laser-orbitrap	81
3.1.1	Publication « Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype » (Briois <i>et al.</i> , 2016)	81
3.1.2	Publication « An Orbitrap-based laser desorption/ablation mass spectrometer designed for spaceflight » (Arevalo <i>et al.</i> , 2018)	83
3.1.3	Publication « Identification of organic molecules with a laboratory prototype based on the Laser Ablation-CosmOrbitrap » (Selliez <i>et al.</i> 2019)	84
3.1.4	Publication « High-resolution mass spectrometry for future space missions: Comparative analysis of complex organic matter with LAb-CosmOrbitrap and laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance » (Selliez <i>et al.</i> 2020)	84
3.1	Implementation du mode négatif sur l'instrument laser-CosmOrbitrap : Performances instrumentales avec des modules commerciaux	86
3.1.1	Échantillons utilisés	87
3.1.2	Mesure référence de la résolution en masse en mode d'ions négatifs avec l'alimentation haute tension TF.....	89
3.1.3	Mesure référence de l'exactitude en masse en mode d'ions négatifs.....	91
3.2	Impact des changements de configuration de l'analyseur en masse CosmOrbitrap sur les performances analytiques de l'instrument LAb-CosmOrbitrap.....	94
3.2.1	Effet du passage de l'alimentation haute tension commerciale à une alimentation qualifiée TRL5 pour l'alimentation de l'électrode centrale de la cellule Orbitrap	95

3.2.2 Effet du changement du matériau constituant la bague séparant les deux électrodes externes de la cellule Orbitrap	99
3.3 Détection de molécules organiques à l'aide l'instrument LAb-CosmOrbitrap..	102
3.3.1 Échantillons étudiés.....	102
3.3.2 Analyse du mélange proline-leucine et MgSO_4	104
3.3.3 Effet de la présence de sel pour la détection d'un échantillon organique....	106
CHAPITRE 4 Premiers résultats de l'instrument OLYMPIA.....	111
4.1 Description de l'instrument EI-OLYMPIA	113
4.1.1 La source d'ionisation par impact électronique.....	116
4.1.2 L'optique ionique de l'instrument OLYMPIA.....	117
4.1.3 L'analyseur en masse de l'instrument OLYMPIA.....	119
4.2 Optimisation des paramètres instrumentaux du dispositif EI-OLYMPIA.....	120
4.2.1 Première étude préliminaire : analyse de Krypton.....	120
4.2.2 Seconde étude préliminaire : Analyse d'un composé organique volatile	123
4.2.3 Étude d'un mélange de gaz $\text{N}_2/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$: intérêt et perspectives pour l'instrument EI-OLYMPIA.....	125
4.3 Couplage OLYMPIA/LILBID.....	127
4.3.1 Concept et utilisation de la technique Laser Induced Liquid Beam Ion Desorption	127
4.3.2 Adaptation de la source LILBID pour le couplage	129
4.3.3 L'instrument LILBID-OLYMPIA.....	130
4.4 Résultats préliminaires et suite du projet.....	132
4.4.1 Analyse de l'échantillon métallique.....	132
4.4.2 Analyse de l'échantillon liquide	134
Conclusions et perspectives.....	137
Bibliographie.....	143
Liste des figures	161

Annexe A – Apports de la spectrométrie de masse pour l'étude de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko et de la surface de Mars.....	175
A.1 La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko	175
A.2 La surface de Mars	183
Annexe B – Publication « Characterization of the performances of a laser-CosmOrbitrap TRL5 instrument in positive and negative ion mode - applicability to the in situ study of ocean worlds » (Cherville <i>et al.</i> , soumis en novembre 2022).....	187
B.1 Introduction.....	188
B.2 Methods.....	191
B.2.1 Sample Materials and Preparation	191
B.2.2 Laser Ablation-CosmOrbitrap mass spectrometer overview.....	192
B.3 Results.....	194
B.3.1 Validation of the performance in negative ion mode of the LAb-CosmOrbitrap	194
B.3.2 Verification of the capabilities of reggedized spaceflight TRL5 CosmOrbitrap development	199
B.3.3 Applicability of a laser-CosmOrbitrap instrument to the analysis in situ of ocean worlds	200
B.4 Conclusion.....	203
B.5 Bibliography.....	204
Annexe C – Publication « High-resolution mass spectrometry measurements of gas composition in planetary environments: experimental study using a compact laboratory prototype of Orbitrap-based mass spectrometer » (Zymak <i>et al.</i> , in prep.).....	209
C.1 Abstract.....	209
C.2 Introduction.....	210
C.3 Instrumental.....	211
C.3.1 Mass analyzer and ion optics	211
C.3.2 Ion source and vacuum system	213
C.3.3 Data acquisition and processing.....	215
C.4 Experimental results.....	216

C.4.1	$\text{N}_2:\text{CO}:\text{C}_2\text{H}_4$ gas mixture	216
C.4.2	Krypton gas.....	220
C.5	Discussion.....	221
C.6	Acknowledgements	222
C.7	References.....	223

PREAMBULE

L'exploration spatiale et la planétologie sont deux thématiques que j'ai découvert au travers des cours donnés par mes enseignants à l'Université de Nantes. Leur passion et leur implication pour ce domaine de recherche m'ont incité à poursuivre dans cette voie. J'ai alors effectué une thèse au Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), dont ce manuscrit est l'aboutissement. Ma thèse porte sur l'optimisation de deux instruments de spectrométrie de masse utilisant la technologie Orbitrap™ et ayant des applications dédiées à l'exploration spatiale. Celle-ci, tout d'abord limitée à la seule observation à l'œil nu qui ne permet que de distinguer les planètes les plus proches de la Terre et les comètes, a connu une première révolution avec l'arrivée des lunettes astronomiques. Les premières lunes de Jupiter et de Saturne ont pu être observées. La seconde révolution de l'exploration du Système Solaire a eu lieu dans les années 1950-1960, avec le début de l'ère spatiale et l'envoi des premières missions destinées à observer *in situ* les différents éléments constituant le Système Solaire. Depuis, de nombreux engins de plus en plus perfectionnés embarquant à leur bord divers instruments, sont conçus pour répondre à des questions scientifiques spécifiques.

Le **Chapitre 1** de cette thèse s'attache tout particulièrement à rappeler les principes généraux de la spectrométrie de masse qui permet de déterminer la masse des atomes et molécules composant les matériaux rencontrés, qu'il s'agisse de gaz, d'ions ou de solides. Les instruments basés sur cette technique d'analyse sont extrêmement variés de par la grande diversité de sous-systèmes les constituant. Ils ont permis d'importantes découvertes, notamment dans l'exploration du système de Saturne. Ce sont des instruments centraux des futures missions dédiées aux mondes océans, ces corps ayant un intérêt particulier pour l'étude de l'émergence de la vie du fait de la présence d'une étendue d'eau liquide de surface ou de sub-surface.

De nouveaux instruments spatiaux de spectrométrie de masse sont en cours de développement, capables d'identifications chimiques plus précises, nécessaires pour la caractérisation de lunes et de planètes révélant leur complexité au fur et à mesure des découvertes. Parmi ces nouveaux instruments, l'analyseur en masse CosmOrbitrap, basé sur la technologie Orbitrap™, est particulièrement innovant (**Chapitre 2**). Développé par un consortium de cinq laboratoires français et un laboratoire tchèque, en partenariat avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) et ThermoFisher Scientific, il allie analyse à haute résolution et simplicité de conception. Son prototype, situé au Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), est couplé à une source d'ionisation par ablation/désorption laser pour permettre de caractériser les performances de l'analyseur en

masse CosmOrbitrap. Un des objectifs de ma thèse a été de développer le traitement du signal obtenu du CosmOrbitrap. En effet, différentes méthodes d'apodisation sont décrites dans la littérature, et leur effet sur le signal du prototype est décrit dans le Chapitre 2.

Si des études précédentes ont permis de montrer les performances du développement CosmOrbitrap en mode d'ions positifs, grâce à un couplage direct à de l'ionisation par ablation/désorption laser, le mode d'ions négatifs n'avait pas été implémenté. La première étude présentée dans ce manuscrit est donc destinée à démontrer les performances analytiques de l'instrument de spectrométrie de masse de type laser-CosmOrbitrap en mode d'ions négatifs afin de servir de référence pour la suite du projet (**Chapitre 3**). Le niveau de maturité technologique du CosmOrbitrap pour avancer dans sa spatialisation étant en cours de développement, différents éléments mécaniques et électroniques cruciaux à son bon fonctionnement ont été modifiés tout au long de ma thèse. Deux études ont été effectuées, afin de déterminer l'impact du changement de l'alimentation haute tension de l'électrode centrale de la cellule Orbitrap et celui du changement du matériau de la bague séparant les deux électrodes externes de cette cellule. Enfin, afin de déterminer les capacités d'un instrument compact de type laser-CosmOrbitrap dans le contexte d'analyses *in situ* de mondes océans comme Europe, des échantillons de sels analogues à ceux détectés à la surface de cette lune, dopés en molécules organiques d'intérêt astrobiologique ont été analysés.

Europe est la cible d'une future mission de la *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), nommée Europa Clipper. L'un des instruments de spectrométrie de masse sélectionné pour faire partie de la charge utile de la sonde est conçu pour analyser les particules glacées collectées sur des orbites autour d'Europe. Il s'agit du Surface Dust Analyzer (SUDA, PI : S. Kempf). Un système d'ionisation de laboratoire permettant de simuler les impacts des particules glacées est utilisé comme l'une des méthodes de calibration de l'instrument SUDA et permettra l'interprétation des futures données. Ce système, appelé LILBID (pour Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption), est à l'instar de SUDA, couplé à un analyseur en masse par temps de vol. La conception d'un projet ayant vu le jour en 2010, de couplage à un analyseur en masse utilisant la technologie Orbitrap a été initié en 2017, afin d'obtenir des spectres de masse haute résolution à partir des ions créés par le dispositif LILBID et ainsi mieux appréhender la composition des futures données SUDA. J'ai participé à l'optimisation de ce dispositif appelé OLYMPIA (pour Orbitrap anaLYseur MultiPle IonisAtion) (**Chapitre 4**). L'analyseur OLYMPIA a été utilisé couplé à une source d'ionisation par impact électronique, formant un instrument appelé EI-OLYMPIA. Il a également été couplé à la source d'ions LILBID afin de servir de preuve de concept avant des travaux en cours de réalisation dans le cadre de la thèse de A. Sanderink, en co-direction entre le LPC2E (C. Briois) et la Freie Universität Berlin (F. Postberg).

Si l'exemple des lunes de glace de Saturne a été exposé dans le Chapitre 1 de ce manuscrit, la spectrométrie de masse spatiale a été centrale dans l'exploration de nombreux corps du Système Solaire. Les résultats issus de quelques-uns des instruments de spectrométrie de masse concernant la surface de Mars et la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko sont présentés en **Annexe A**.

Certains résultats de ce manuscrit concernant l'instrument laser-CosmOrbitrap sont également présentés dans une publication scientifique, intitulée *Characterization of the performances of a laser-CosmOrbitrap TRL5 instrument in positive and negative ion mode - applicability to the study in situ of ocean worlds*. L'article, récemment soumis dans une revue à comité de lecture, est en cours de révision et a été ajouté en **Annexe B**.

De même, la publication présentant une partie des résultats issus de l'instrument EI-OLYMPIA, intitulée *High-resolution mass spectrometry measurements of gas composition in planetary environments: experimental study using a compact laboratory prototype of Orbitrap-based mass spectrometer*, est en cours de préparation et devrait bientôt être soumise pour publication dans une revue à comité de lecture. Elle a été ajoutée en **Annexe C**.

CHAPITRE 1 L'APPORT DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE DANS L'EXPLORATION SPATIALE DES MONDES OCEANS

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse de la matière qui permet de séparer des ions en phase gazeuse selon leur rapport masse sur charge (m/z). Cette technique est utilisée dans une grande variété de domaines scientifiques, notamment en biologie, en géosciences, en médecine ou en chimie organique.

La spectrométrie de masse s'est imposée comme outil de caractérisation privilégié dans les laboratoires peu après la découverte des premières méthodes d'ionisation et de détection des ions (Dempster, 1918; Thomson, 1913). Cette technique d'analyse peut être appliquée à toutes sortes d'échantillons et permet d'obtenir des informations sur l'ensemble des molécules d'un échantillon, mêmes présentes en traces, ce qui en fait un outil de choix pour la caractérisation d'environnements inconnus. La spectrométrie de masse est donc rapidement devenue un outil incontournable des missions d'exploration spatiale envoyées par les différentes agences nationales et internationales depuis le début des années 1970. Le développement de nouvelles thématiques de recherche, telles que la caractérisation de biosignatures ou de l'habitabilité des mondes océans apporte de nouvelles contraintes aux instruments spatiaux de spectrométrie de masse actuels en termes de performances.

Alors que le premier usage de la spectrométrie de masse dans le domaine spatial était le contrôle de qualité de l'air des engins habités (Palmer and Limero, 2001), la première utilisation pour des études scientifiques *in situ* a été effectuée au début des années 1970 lors de missions Apollo 15, 16 et 17, notamment avec l'instrument *Lunar Atmospheric Composition Experiment* (LACE) déployé en 1972 par les astronautes de la mission Apollo 17 envoyés par l'agence spatiale américaine (NASA, pour *National Aeronautics and Space Administration*) afin de caractériser la composition de l'atmosphère

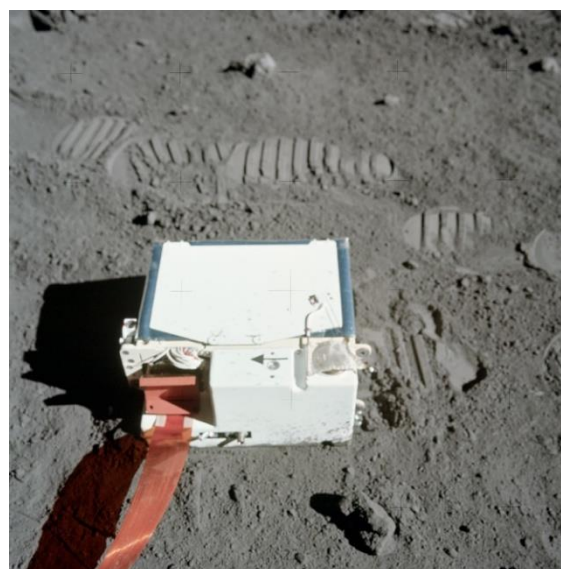


Figure 1-1 : photographie du Lunar Atmospheric Composition Experiment, de la mission NASA/Apollo 17, tirée de Hoffmann et al., 1973

lunaire (Figure 1-1). Les premiers instruments de spectrométrie de masse déployés à distance ont été envoyés dès 1975 comme faisant partie de la charge utile de la mission NASA/Viking 1, à

destination de la surface de Mars (Nier *et al.*, 1976) et des atterrisseurs des missions soviétiques Venera 9 et 10, à destination de Vénus.

Depuis, les missions d'exploration spatiales ont révélé de nombreuses informations sur différents corps du Système Solaire, tels que les planètes telluriques, plusieurs comètes, les planètes géantes et leurs satellites, et même des corps aussi distants que Pluton. La spectrométrie de masse a joué un rôle majeur dans la description et la compréhension des différents corps explorés. La grande majorité des missions spatiales d'exploration du Système Solaire ont embarqué des instruments de spectrométrie de masse. Des publications récentes offrent un résumé global de l'historique de la spectrométrie de masse spatiale (Arevalo Jr *et al.*, 2020 et Ren *et al.*, 2018).

Ce chapitre présente la spectrométrie de masse puis les instruments dans leur généralité, puis s'intéresse spécifiquement à la spectrométrie de masse appliquée à l'exploration spatiale en présentant les découvertes qu'elle a permis dans le contexte des mondes océans. Les futures missions d'exploration spatiale dédiées à ces corps sont ensuite abordées.

1.1 GENERALITES SUR LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Un instrument de spectrométrie de masse est composé de plusieurs éléments : un système de prélèvement/introduction des échantillons (parfois optionnel), une source d'ionisation, un analyseur en masse, un détecteur, et un système d'acquisition des données. Certains types d'analyseur en masse remplissent également le rôle de détecteur (Figure 1-2). La grande variété des éléments constituant un spectromètre de masse, notamment des sources d'ionisation et des analyseurs en masse, permet de concevoir un grand nombre d'instruments différents ayant leurs caractéristiques propres. Ceci permet la conception d'instruments spécifiquement adaptés aux applications souhaitées.

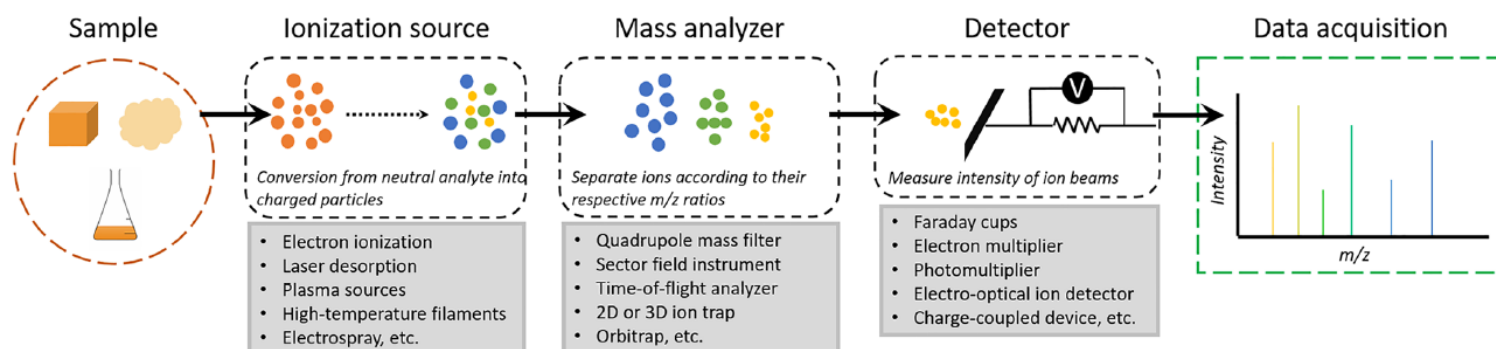


Figure 1-2 : schéma synthétique des différents composants d'un instrument de spectrométrie de masse. La modularité des différents sous-systèmes permet de réaliser un certain nombre de permutations dans la conception des spectromètres de masse, définissant ainsi des combinaisons uniques adaptées aux objectifs scientifiques de l'instrument. Tiré d'Arevalo Jr et al., 2020.

Le système de prélèvement est dépendant du type d'échantillon étudié et des conditions d'échantillonnage. La complexité des systèmes de prélèvement est variable : cela peut être une simple vanne pour prélever le gaz environnant jusqu'à des systèmes complexes incluant des dispositifs de chromatographie liquide ou en phase gazeuse.

La source d'ionisation permet de produire des ions et des particules chargées à partir de l'échantillon étudié. Il existe un grand nombre de types de sources d'ions dont les caractéristiques et les usages varient. La première contrainte pour le choix d'un type de source d'ions est l'état physique de l'échantillon. En effet, les différents systèmes d'ionisation ne fonctionnent que pour certains états de la matière. En revanche, l'analyse de plasma ou de particules chargées ne nécessite pas l'utilisation d'une source d'ionisation, l'échantillon étant déjà chargé. La gamme de masse détectable dépend aussi du système d'ionisation sélectionné. Certains d'entre eux, comme l'ionisation par laser, favorisent la création d'ions portant peu de charges, adaptés aux atomes et molécules de faible masse, tandis que d'autres, tel que l'ionisation par électro-spray, créent des ions portant un grand nombre de charges. Le système d'ionisation choisi a également un fort impact sur le schéma de fragmentation des molécules étudiées. En effet, dans la majorité des cas, l'analyse de molécules organiques génère des fragments, des molécules chargées issues de la cassure de liaisons au sein de la molécule mère ou de la recombinaison de différents éléments lors du processus de fragmentation. Certaines méthodes d'ionisation dites douces, comme l'ionisation chimique, limitent les processus de fragmentation et favorisent ainsi la détection de la molécule mère tandis que d'autres méthodes d'ionisation dites dures, comme l'ionisation par impact électronique, engendrent un grand nombre de fragments (Figure 1-3). Les différents systèmes d'ionisation seront développés plus loin dans ce chapitre.

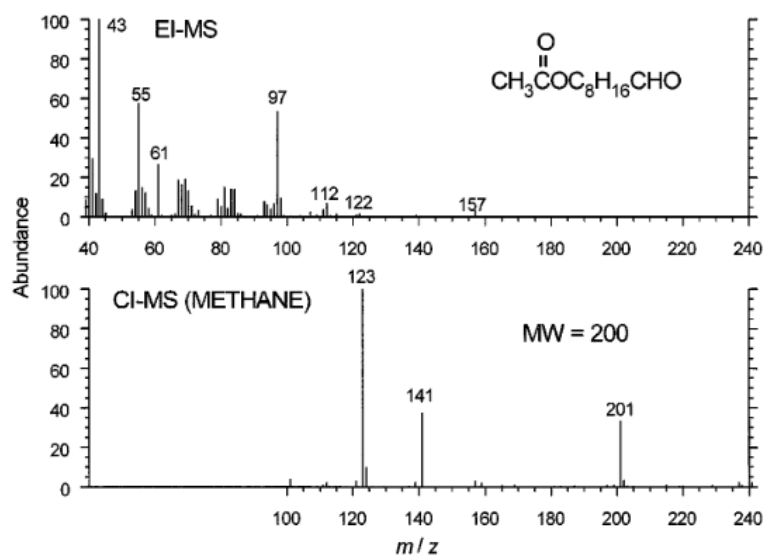


Figure 1-3 : spectres en masse du 9-acetyloxynonanal, obtenu après impact électronique (panneau supérieur, abrégé en EI-MS pour Electron Impact Mass Spectrometry) ou ionisation chimique (panneau inférieur, abrégé en CI-MS pour Chemical Ionization Mass Spectrometry), tiré de Cossé et al., 2002.

L'analyseur en masse est la partie de l'instrument servant à séparer les ions en fonction de leur rapport masse (m) sur charge (z), noté m/z . Toutes les technologies existantes reposent sur l'utilisation d'un champ électrique et/ou magnétique pour séparer les ions. Les principes physiques utilisés, comme la cohérence des trajectoires, la mesure de la vitesse des ions ou leur fréquence d'oscillation dans un champ électrostatique dépendent du type d'analyseur en masse. Les différents types d'analyseurs en masse se différencient sur les caractéristiques des mesures résultantes. Certains permettent de travailler sur une grande gamme de masse, de l'ordre de plusieurs milliers d'unités de masse, d'autres permettent d'évaluer la quantité de chaque ion présent avec précision et certains constituent un compromis entre les deux. Enfin, certains analyseurs en masse permettent des analyses à haute résolution en masse, jusqu'à 10^6 (mesuré à mi-hauteur du pic). La résolution en masse correspond à la capacité à séparer deux ions ayant un rapport m/z proche. L'importance de cette notion de résolution en masse est illustrée par la Figure 1-4.

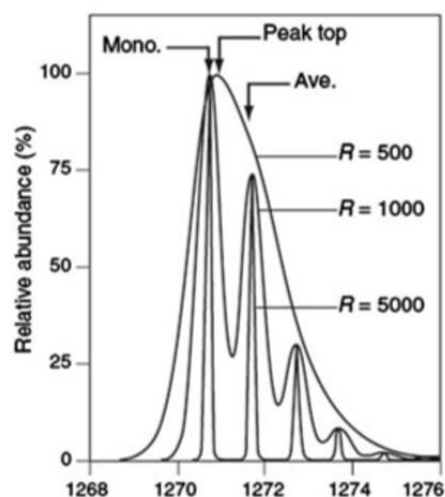


Figure 1-4 : effet de la résolution sur l'apparence d'un pic et sur l'intensité relative. Spectre en masse de $C_{60}H_{86}N_{16}O_{15}$ à différentes résolutions en masse R (mesurées à 10 % du maximum du pic) (Mono.: pic monoisotopique, Ave.: masse moyenne), adapté de Zhang et al., 2010.

Le détecteur est le dispositif permettant de détecter les ions après leur séparation et de mesurer l'intensité de chaque type d'ion en la convertissant en tension électrique. Il existe deux

types de détecteurs : les détecteurs non destructifs, enregistrant le signal tout en gardant les ions intacts, et les détecteurs destructifs, nécessitant la destruction de l'ion pour mesurer le signal.

Le système d'acquisition est la partie permettant de transformer la mesure physique en donnée numérique visualisable. Il peut s'agir d'un simple oscilloscope ou d'un système plus poussé numérisant les données directement lors de l'analyse pour calculer et visualiser les spectres en temps réel.

Les données issues d'un spectromètre de masse se représentent classiquement sous forme d'un spectre de masse. Il s'agit d'un graphique qui permet d'illustrer la capacité des ions et particules chargées à s'ioniser en fonction de leur rapport m/z . Les ions détectés sont représentés sous forme de pics sur le spectre de masse et la hauteur du pic est proportionnelle à la quantité d'ions de ce rapport m/z détectés (Figure 1-3). Un spectre de masse d'une molécule organique présente différents types de pics. En effet, quelle que soit la méthode d'ionisation utilisée, ce n'est pas un seul mais un ensemble d'ions de rapport m/z différent qui est produit par la source. Parmi ces ions, il est en général possible de retrouver l'ion moléculaire, sous la forme M^+ en mode d'ions positifs, M^- en mode d'ions négatifs ou bien la molécule de type $[M+H]^+$, dite protonnée (ou $[M-H]^-$). De nombreux fragments issus de la rupture des liaisons chimiques sont également fréquents. Le type de fragments, leur abondance, leur nombre, leur distribution caractérisent la signature chimique de l'échantillon. Enfin, certains instruments permettent de détecter des ions issus de la matrice quand celle-ci est utilisée, notamment lors d'ionisation par système MALDI ou des ions issus du gaz réactif lors de l'utilisation d'un système d'ionisation chimique. Ces deux systèmes d'ionisation seront mentionnés dans la section 1.2. Il est également possible de détecter des ions issus de la recombinaison de fragments organiques avec des espèces autres, comme les métaux constituant le support de l'échantillon, par exemple ; ces ions sont appelés adduits.

En spectrométrie de masse, la notion de masse d'une molécule diffère de celle habituellement utilisée en chimie. En effet, la masse d'une molécule est habituellement définie comme la masse des différents isotopes présents pondérée par leur abondance naturelle. Si l'on prend l'exemple de la molécule de méthane, de formule CH_4 , sa masse est la somme des différents atomes la composant, soit un atome de Carbone et quatre d'Hydrogène. Or, il existe deux isotopes stables pour chacun de ces atomes : le ^{12}C , dont la masse est de 12 unités de masse atomique (notée u ; 1 u correspond à 1/12 de la masse d'un atome de ^{12}C) et l'abondance naturelle est de 98,93 %, le ^{13}C , dont la masse est de 13,0034 u et l'abondance naturelle est de 1,07 %, le ^1H dont la masse est de 1,0078 u et l'abondance naturelle de 99,99 % et le ^2H (ou D, pour Deutérium) dont la masse est de 2,0141 u et l'abondance naturelle de 0,01 %. La masse pondérale du méthane sera donc égale à quatre fois la masse pondérée des deux isotopes stables de l'atome d'Hydrogène

additionnée à la masse pondérée des deux isotopes stables de l'atome de Carbone. La masse pondérée de la molécule de méthane, telle qu'utilisée en chimie, est de 16,0423 u.

La spectrométrie de masse permet de distinguer les ions issus de molécules composées de différents isotopes. Ainsi, il est possible de distinguer le méthane $^{12}\text{C}^1\text{H}_4^+$, de masse 16,0312 u du méthane $^{13}\text{C}^1\text{H}_4^+$ (de masse 17,0346 u) ou du méthane $^{12}\text{C}^1\text{H}_3\text{D}^+$ (de masse 17,0375 u) ou des autres combinaisons possibles. La masse monoisotopique d'une molécule est la masse calculée à partir des isotopes les plus légers des atomes la constituant. Dans cet exemple, la masse monoisotopique du méthane correspond à la masse de $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$. Deux molécules constituées des mêmes atomes mais d'isotopes différents, telles que $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ et $^{13}\text{C}^1\text{H}_4$ sont des isotopologues. Enfin, deux molécules de même masse nominale mais de formule brute différentes, comme CO_2 et N_2O , toutes deux ayant une masse nominale de 44, sont des isobares. La spectrométrie de masse permet de détecter séparément isotopologues et isobares si les performances de l'instrument utilisé le permettent.

Lors d'une analyse de spectrométrie de masse d'une molécule, les intensités des pics correspondant aux différentes compositions isotopiques de la molécule sont proportionnelles aux abondances naturelles relatives de ces différentes compositions isotopiques. Il est à noter que la masse de l'électron manquant pour les cations ou de l'électron supplémentaire pour les anions est également à prendre en compte.

Si, en théorie, la spectrométrie de masse permet de détecter des ions de faible intensité comme l'ion $^{12}\text{C}^2\text{H}_4^+$, ou des ions de masse proches comme les ions $^{13}\text{C}^1\text{H}_4^+$ et $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}_1^+$, la capacité d'un instrument à détecter précisément ces ions dépend de ses performances analytiques. Celles-ci s'évaluent selon plusieurs critères mesurés sur le spectre de masse.

- La résolution en masse est la capacité à séparer deux pics proches. Elle se calcule comme il suit :

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (\text{Eq. 1 - 1})$$

Avec R la résolution, m le rapport m/z du maximum du pic, et Δm la largeur du pic. Cette dernière est en général mesurée à mi-hauteur du pic, et abrégée en FWHM pour Full Width at Half Maximum. Cependant, il est également courant de calculer la résolution à partir de la largeur à 10 % de la hauteur du pic. La résolution est un paramètre clé, car déterminant pour la capacité de l'instrument à différencier des ions de rapport m/z voisins, mais également pour l'incertitude avec laquelle le rapport m/z est donné.

- L'écart à la masse exacte, parfois appelé exactitude en masse par traduction littérale de l'expression anglaise *mass accuracy*, est l'écart entre la valeur de m/z mesurée (lors de l'application d'une procédure) et la valeur réelle correspondant à la formule chimique attribuée au pic. L'attribution d'une formule chimique à un pic peut être faite en ayant une connaissance *a priori* de la nature probable des ions détectés, ou à partir des informations tirées du spectre. L'écart à la masse exacte peut être exprimé en partie par million (ppm) ou plus rarement en pourcentage. Un écart à la masse exacte faible dénote une bonne capacité de l'instrument à relier un pic détecté à une formule chimique théorique.
- La gamme dynamique est le rapport entre l'intensité du pic détecté le plus intense et celle du pic le moins intense, soit l'étendue des concentrations relatives détectables par l'instrument. Une gamme dynamique élevée permet d'obtenir un spectre de masse plus représentatif de l'échantillon étudié permettant la détection d'espèces traces par rapport à une espèce dominante.
- La sensibilité est la capacité de l'instrument à différencier des ions présents en faible quantité du bruit de fond. Un bruit instrumental trop important peut par exemple limiter la sensibilité. Ce critère est lié au rapport signal sur bruit (abrégé en SNR pour *Signal to Noise Ratio*), qui est le rapport entre l'intensité maximale du pic et l'intensité moyenne du spectre mesurée sur la gamme de masse considérée.
- La gamme de masse est la gamme comprise entre le rapport m/z minimum et le rapport m/z maximum détectés par l'instrument. Ce critère est essentiellement dépendant du type d'analyseur en masse utilisé. Pour certains instruments, les performances ne sont pas les mêmes sur toute la gamme de masse. Par exemple, la résolution en masse d'un analyseur en masse de type Orbitrap™ est inversement proportionnelle à la racine carrée du rapport m/z . Ce point sera développé dans le Chapitre 2.
- Le dernier paramètre caractérisant les performances analytiques d'un spectromètre de masse est la capacité à donner une information quantitative. L'amplitude des pics d'un spectre de masse est liée à la quantité d'ions du rapport m/z correspondant détectés. Un instrument avec des bonnes performances quantitatives donne une information sur les concentrations relatives des différents composés détectés, ou sur les abondances isotopiques d'un élément chimique. Ce dernier aspect peut être crucial

pour certaines études, notamment pour les applications dans le domaine de la datation radiométrique.

Ces différents critères décrivent donc les performances d'un instrument de spectrométrie de masse. Ces performances sont intimement liées aux composants de l'instrument, à savoir la source d'ionisation, l'analyseur en masse et le détecteur. La Figure 1-5 présente les caractéristiques principales des techniques d'ionisation et d'analyse en masse les plus utilisées.

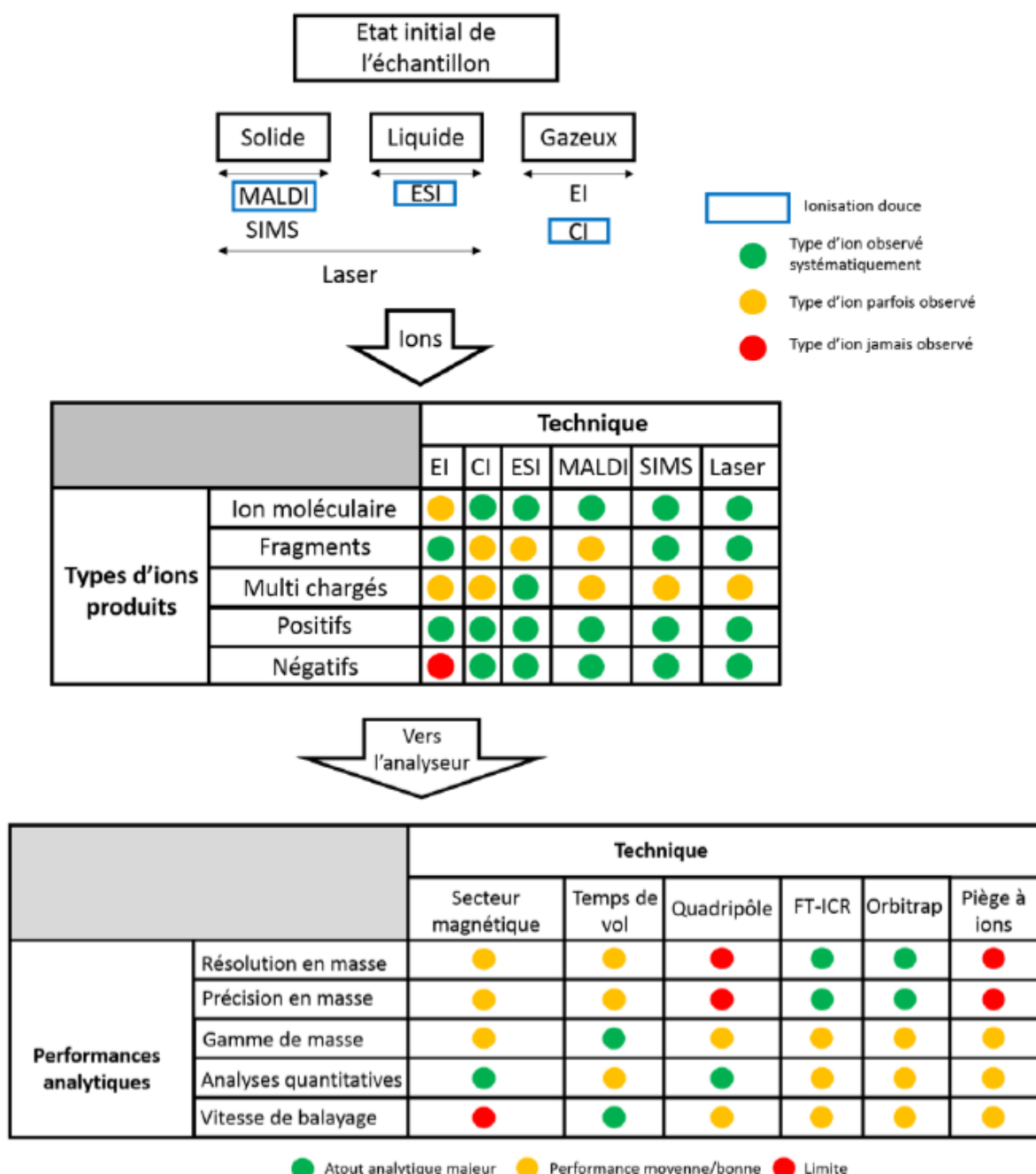


Figure 1-5 : Schéma récapitulatif des caractéristiques principales de certaines techniques d'ionisation et d'analyse en masse. Les abréviations des sources d'ions sont définies dans la section 1.2. La liste des techniques présentées est non-exhaustive. Tiré de Selliez, 2018.

1.2 LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'IONISATION ET D'ANALYSE EN MASSE

Cette section a pour but de décrire brièvement les différentes techniques d'ionisation et d'analyse en masse les plus courantes. Ces différentes techniques ne sont que brièvement décrites dans cette section, toutes n'ayant pas d'applications à l'heure actuelle pour des analyses *in situ* dans les domaines des sciences de l'Univers.

1.2.1 Les systèmes d'ionisation

L'ionisation par impact électronique (EI, pour *Electron Ionization*) est la première méthode d'ionisation mise au point par Dempster en 1918. Le principe repose sur l'impact d'un flux d'électrons dont l'énergie cinétique est contrôlée avec l'échantillon présent sous forme gazeuse. Cet impact génère des ions positifs par transfert d'énergie ainsi qu'un grand nombre de fragments, ce qui donne des indices sur la structure des molécules initiales. De par sa grande reproductibilité, cette technique est utilisée pour établir des bibliothèques de spectres de références, aidant à l'identification des molécules grâce aux schémas de fragmentation observés.

L'ionisation chimique (CI, pour *Chemical Ionization*) est mise au point en 1966 par Munson et Field. L'appareillage utilisée est identique à celui utilisé pour l'ionisation par impact électronique. Après l'ionisation d'un gaz par impact électronique, l'échantillon est injecté sous forme gazeuse et l'interaction entre les deux gaz entraîne l'ionisation de l'échantillon par échange de charges. Cette ionisation est considérée comme douce puisqu'elle génère très peu de fragments et que les ions pseudo-moléculaires sont préservés. Il est également possible de moduler les processus de fragmentation en changeant le gaz utilisé pour la première ionisation. Si la méthode d'ionisation par impact électronique est essentiellement utilisée pour générer des ions positifs, l'ionisation chimique permet de générer des ions positifs et des ions négatifs.

L'ionisation par électro-spray (ESI, pour *Electro Spray Ionization*), uniquement applicable aux échantillons en solution, est une méthode moderne qui s'est rapidement imposée comme incontournable pour les instruments de laboratoire (Yamashita and Fenn, 1984). Un échantillon liquide est introduit dans un capillaire et une différence de potentiel importante est appliquée entre ce capillaire et une électrode située à sa sortie. Une accumulation de charges se produit alors dans la solution, des gouttelettes chargées se forment et se séparent de la solution initiale. Une deuxième différence potentielle est appliquée dans une zone à pression plus basse, amenant à la

désolvatation des ions, ce qui permet la production d'ions multichargés et génère peu de fragments.

L'ionisation par ionisation secondaire (SIMS, pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*) repose sur le bombardement d'un échantillon solide d'ions dits primaires, émis par une source prévue à cet effet (Herzog and Viehböck, 1949). En percutant la surface de l'échantillon, le faisceau d'ions primaire transfère une part de son énergie et crée des ions secondaires à partir de l'échantillon. Cette méthode permet de contrôler le type d'ionisation : un faisceau d'ions primaire peu dense (inférieur à 10^{13} ions.cm⁻²) induit une ionisation douce et génère moins de fragments qu'un faisceau d'ions primaire plus dense. Il existe un grand nombre de sources d'ionisation SIMS, utilisant différents types d'ions incidents et différentes manières de les envoyer vers l'échantillon.

Enfin, l'ionisation par laser repose sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau laser. La méthode de désorption laser, qui se produit pour une fluence faible (inférieure à 1 J.cm⁻²) provoque la rupture de liaisons au sein de l'échantillon, ce qui tend à créer des ions peu fragmentés, tandis que la méthode d'ablation laser, qui a lieu pour une fluence plus élevée (supérieure à 10 J.cm⁻²), génère un plasma lors de l'interaction laser-matière générant plus de fragments. Cependant, cette méthode d'ionisation est parfois difficile à caractériser car elle dépend de nombreux paramètres, tels que la longueur d'onde du laser ou la fluence, qui est la quantité d'énergie par unité de surface. L'ionisation laser assistée par matrice (MALDI, pour *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization*, Karas *et al.*, 1987), quant à elle, s'appuie sur les propriétés d'une matrice solide mélangée à l'échantillon qui favorise l'ionisation. Cette matrice permet d'optimiser le processus d'ionisation et de limiter la fragmentation.

1.2.2 Les analyseurs en masse

Si de nombreux types d'analyseurs en masse existent, tous reposent sur la séparation des ions en les soumettant à un champ magnétique ou électrique.

L'analyseur à secteur magnétique est basé sur un champ magnétique forçant les particules chargées à se déplacer selon une trajectoire courbée dont le rayon de courbure dépend du champ appliqué, de la vitesse de déplacement des ions et de leur rapport m/z . Si cet analyseur en masse ne permet pas d'effectuer des analyses avec une aussi grande résolution en masse que d'autres ou un écart à la masse exacte faible, comme ceux à transformée de Fourier, il est en revanche particulièrement performant pour les analyses quantitatives grâce à sa capacité à effectuer un comptage précis des ions.

L'analyseur par temps de vol repose quant à lui sur la mesure de la vitesse de ions. Les particules chargées sont injectées dans le dispositif avec une énergie cinétique contrôlée. Dans ces conditions, le temps d'arrivée jusqu'au détecteur est proportionnel au rapport m/z des ions. Plus la distance parcourue par les ions est grande et meilleure est la résolution en masse. Ainsi, certains instruments incluent des réflectrons pour améliorer les performances analytiques en augmentant la longueur effective de l'analyseur et en corrigeant des écarts d'énergie cinétique pouvant exister entre des ions de même rapport m/z , dus à des écarts de position initiale. Cet analyseur permet de travailler dans une grande gamme de masse avec une conception relativement simple.

Le quadripôle est un dispositif constitué de 4 électrodes cylindriques parallèles entre elles. Des tensions spécifiques sont appliquées à ces électrodes pour créer un champ électrostatique quadripolaire. Les ions ayant un rapport m/z donné injectés dans ce champ sont stables et peuvent le parcourir jusqu'à l'autre extrémité du quadripôle tandis que les autres ions suivent une autre trajectoire et percutent une des électrodes. Cette technique est aussi utilisée en tant que filtre dans des instruments de spectrométrie de masse plus complexes, permettant ainsi une sélection des ions selon leur rapport m/z avant leur introduction dans un autre analyseur, pour réaliser de la spectrométrie de masse en tandem, par exemple.

L'analyseur par résonance cyclotronique ionique (ICR, pour *Ion Cyclotron Resonance*) est un dispositif de spectrométrie de masse à ultra haute résolution en masse. Il s'agit d'un piège dans lequel les ions injectés se déplacent selon un mouvement cyclotronique grâce à un champ magnétique. La superposition d'un champ électrique permet le piégeage des ions et induit une dérive de leur trajectoire selon un mouvement magnétron. La fréquence du mouvement cyclotronique se trouve réduite. Après arrêt du champ électrique d'excitation, les ions de même position angulaire tournent avec un mouvement cyclotronique cohérent et à chaque passage devant les plaques de détection, ils génèrent un courant induit de fréquence spécifique. Ce courant induit mesuré est dépendant du rapport m/z des ions piégés dans la cellule. Il nécessite l'utilisation de la transformée de Fourier (FT, pour *Fourier Transform*) pour convertir cette mesure périodique en spectre en fréquence. Cette technique permet d'effectuer des analyses avec la meilleure résolution en masse à ce jour et avec une dynamique inégalée. Cependant, ce dispositif fait partie des analyseurs en masse les plus volumineux et nécessite en général un refroidissement continu à l'hélium liquide.

Enfin, la cellule Orbitrap™ est un piège ionique dans lequel les ions sont piégés et se déplacent dans un champ électrostatique avec une fréquence dépendant de leur rapport m/z . Cet analyseur utilise également la transformée de Fourier pour passer d'un signal périodique à un spectre en fréquence. Le fonctionnement de la cellule Orbitrap est détaillé dans le Chapitre 2.

Certaines de ces techniques d'ionisation ou d'analyse en masse ont déjà été utilisées au sein d'instruments spatiaux. Certaines, en revanche, nécessitent des installations difficilement adaptables aux contraintes de la conception d'un instrument spatial, tel que le FT-ICR par exemple.

1.3 SPECIFICITES DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE SPATIALE

L'utilisation de la spectrométrie de masse dans le domaine spatial présente des défis supplémentaires par rapport à cette même utilisation en laboratoire. Tout d'abord, contrairement aux instruments de laboratoire, ceux présents dans la charge utile d'un orbiteur, d'un atterrisseur, d'un rover ou d'un cubesat doivent respecter des contraintes de masse, de volume et de consommation d'énergie. En effet, la masse globale allouée aux instruments scientifiques lors d'une mission spatiale est limitée, notamment à cause des lanceurs utilisés pour l'envoi de la mission et de la quantité de carburant nécessaire à son déroulement. Par exemple, l'instrument Sample Analysis at Mars (SAM, mission NASA/Mars Science Laboratory, PI : P. Mahaffy) est une suite instrumentale comportant un spectromètre de masse et un système de chromatographie en phase gazeuse qui ne pèse que 40 kg pour une puissance électrique nécessaire de l'ordre de 100 W. Pour comparaison, l'instrument commercial de laboratoire Orbitrap Exploris GC 240 (ThermoFisher Scientific), qui est un instrument couplant chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, pèse 158 kg, sans le système de pompage nécessaire à son fonctionnement, et nécessite 3440 W pour fonctionner d'après la fiche de spécifications fournie par ThermoFisher Scientific. Ainsi, la conception d'un instrument spatial nécessite de redessiner les différents éléments et d'adapter les technologies existantes pour en limiter la masse, l'énergie électrique nécessaire et le volume tout en préservant les performances analytiques.

Les instruments spatiaux doivent être adaptés pour pouvoir résister aux chocs et vibrations induits par l'envoi de l'engin spatial et son éventuel atterrissage, ainsi qu'aux températures extrêmes et aux radiations. Tous les modules mécaniques et tous les éléments électroniques sont donc spécialement développés pour pouvoir fonctionner dans ces conditions. En outre, le système d'acquisition et de pilotage des instruments spatiaux est développé pour minimiser son impact en termes de mémoire nécessaire et de quantité de données à transmettre sur le système de télémétrie qui relie l'engin spatial à la Terre.

Comme la conception des instruments spatiaux se fait à partir de connaissances a priori des échantillons qu'ils devront analyser et des conditions environnementales dans lesquelles ils devront fonctionner, ils doivent passer un certain nombre de qualifications, décrites par l'échelle *Technology Readiness Level* (TRL) (Figure 1-6). Cette échelle accompagne le développement d'un instrument depuis l'observation et l'identification des principes de base de son fonctionnement, la définition de son objectif scientifique et des mesures à effectuer jusqu'à son utilisation réussie en vol. Ce processus de maturation technologique est long et nécessite une grande anticipation des besoins dans la conception des instruments.

TRL	Level Description
1	Basic principles observed and reported
2	Technology concept and/or application formulated
3	Analytical and experimental critical function and/or characteristic proof-of-concept
4	Component and/or breadboard functional verification in laboratory environment
5	Component and/or breadboard critical function verification in relevant environment
6	Model demonstrating the critical functions of the element in a relevant environment
7	Model demonstrating the element performance for the operational environment
8	Actual system completed and accepted for flight ("flight qualified")
9	Actual system "flight proven" through successful mission operations

Figure 1-6 : échelle TRL telle que définie par l'European Space Agency (source <https://sci.esa.int/web/sci-ft/-/50124-technology-readiness-level> consulté le 27/3/2022)

Les spectromètres de masse utilisés dans le domaine du spatial sont parfois couplés à d'autres systèmes en plus des composants décrits dans la sous-section 1.1.1. L'instrument est une suite instrumentale comportant un quadrupôle en tant qu'analyseur en masse couplé à des méthodes séparatives (Figure 1-7). Ce système de chromatographie en phase gazeuse permet de séparer différents gaz en fonction de leur affinité avec le gaz porteur (Mahaffy *et al.*, 2012). Ceci permet d'analyser finement les espèces gazeuses et les composés organiques volatiles. SAM comporte également un système de pyrolyse, qui permet de chauffer des échantillons solides tels que des argiles et analyser les composés issus de cette extraction

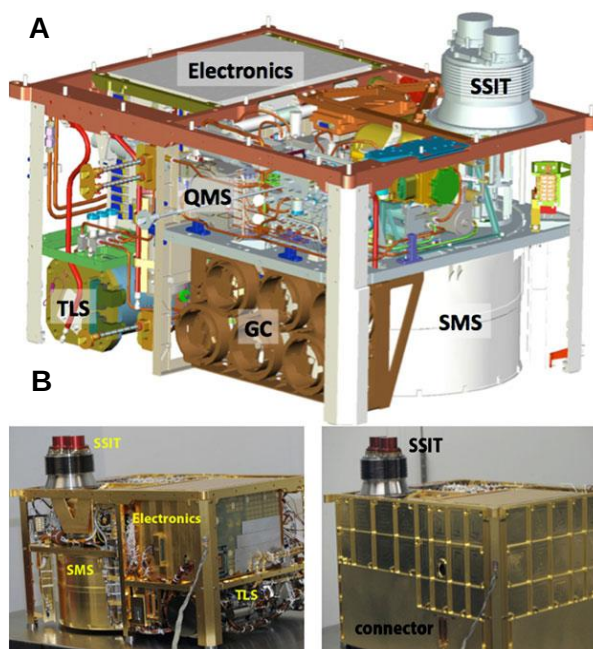


Figure 1-7 : modèle de l'instrument SAM. A) modèle numérique, B) photographies de l'instrument sans et avec les plaques latérales. TLS : Tunable Laser Spectrometer ; QMS : Quadrupole Mass Spectrometer ; GC : Gas Chromatograph ; SSIT : Solid Sample Inlet Tube ; SMS : Sample Manipulation System. Tiré de Mahaffy et al., 2012.

thermique. L'instrument COMetary Secondary Ion Mass Analyzer (COSIMA, mission ESA/Rosetta, PI : M. Hilchenbach) était dédié à l'analyse de grains collectés dans le coma de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (Kissel *et al.*, 2007). Si la partie analytique de l'instrument est classique, composée d'une source d'ionisation SIMS et d'un analyseur en masse par temps de vol, l'instrument inclut également un système de bras robotique qui permet d'exposer les plaques servant à collecter les poussières, les stocker après exposition et les déplacer jusqu'au spectromètre de masse (Figure 1-8). L'instrument inclut également un microscope (COSISCOPE) pour photographier les plaques et les grains collectés. Ces deux exemples permettent d'illustrer la complexité des instruments de spectrométrie de masse utilisés dans les missions spatiales. L'utilisation robotisée de l'instrument nécessite des systèmes complexes de manipulation et de traitement des échantillons.

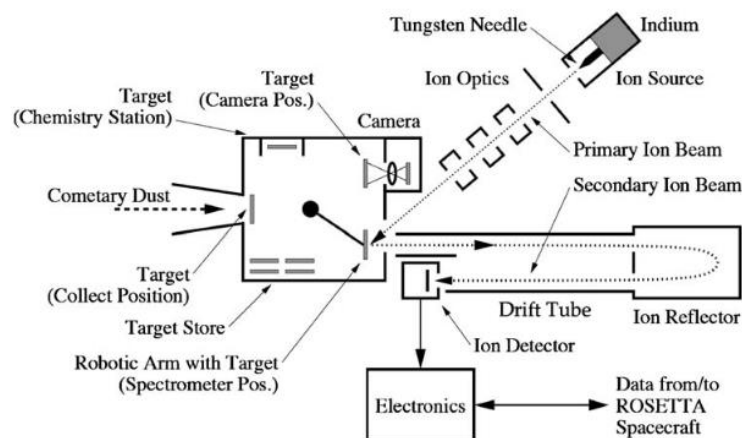


Figure 1-8 : schéma de l'instrument COSIMA, tiré de Kissel *et al.*, 2007

Ainsi, la conception de spectromètres de masse spatiaux ne peut pas se résumer à l'assemblage des différents éléments nécessaires aux applications analytiques du dispositif. De nombreuses spécificités, telles que les limitations dues à l'usage à bord d'un engin spatial, la maturation technologique nécessaire et le couplage à d'autres systèmes variés rend leur conception et leur usage différents des instruments de laboratoire. De plus, la conception de ces instruments doit être adaptée aux objectifs scientifiques spécifiques de la mission pour laquelle ils ont été sélectionnés.

1.4 APPLICATIONS POUR L'EXPLORATION DES MONDES OCEANS

Résumer l'ensemble des résultats majeurs obtenus grâce aux instruments de spectrométrie de masse embarqués sur des engins spatiaux sort du cadre de ce manuscrit. Pour en montrer néanmoins l'importance et la diversité des découvertes, cette partie se concentre sur l'exploration des mondes océans. Cette catégorie de corps regroupe ceux possédant ou ayant possédé une étendue d'eau liquide de surface ou de sub-surface (Lunine, 2017).

Dans le Système Solaire, les mondes océans connus sont la Terre, Mars, Cérès, certaines lunes de glaces de Jupiter (Europe, Ganymède, Callisto) et de Saturne (Mimas, Encelade, Dione, Titan).

Il est possible de classer ces mondes océans selon deux critères : l'océan est-il de surface ou en sub-surface, et est-il actuel ou passé. Les mondes océans présentant des indices de la présence d'eau dans le passé mais qui en sont dépourvus aujourd'hui sont Mars et Cérès. Mars est une planète tellurique caractérisée par son aridité actuelle. Cependant, les indices géomorphologiques et minéralogiques de présence d'eau liquide passée sur Mars sont nombreux (*e.g.* Baker, 2006; Mustard *et al.*, 2008) et les reconstitutions du climat passé sont en accord avec la présence d'étendues d'eau maintenues pendant de longues périodes de temps (Wordsworth, 2016). Concernant Cérès, le plus gros corps de la ceinture d'astéroïde, les indices de présence d'eau liquide à sa surface dans le passé reposent sur la détection par spectroscopie infrarouge de minéraux altérés lors de la mission NASA/Dawn (Ammannito *et al.*, 2016). Le seul corps du Système Solaire possédant à l'heure actuelle de l'eau liquide à sa surface est la Terre.

Les lunes de glace de Jupiter entrant dans la catégorie des mondes océans sont Europe, Ganymède et Callisto. Ces satellites possèdent vraisemblablement tous les trois une étendue d'eau liquide située sous une croûte de glace de surface, épaisse de plusieurs dizaines de kilomètres. Ces océans globaux ont été détectés grâce aux mesures effectuées par le magnétomètre présent à bord de la sonde de la mission NASA/Galileo (Khurana *et al.*, 1998; Kivelson *et al.*, 2002, 2000). La détection de sels magnésiens et sodiques hydratés par spectroscopie infrarouge à la surface d'Europe indique également la présence d'eau liquide (Dalton *et al.*, 2005).

Les lunes de glace de Saturne présentent des caractéristiques similaires. Les données obtenues grâce à la sonde de la mission NASA-ESA/Cassini-Huygens ont permis des mesures cohérentes avec la présence d'océans globaux sous la croûte de glace d'Encelade, Dioné et Mimas par des méthodes variées. La mesure de la libration de Mimas et d'Encelade permet de faire l'hypothèse de la présence d'un océan global découplant la croûte de glace de surface avec le noyau solide de ces satellites (Tajeddine *et al.*, 2014; Thomas *et al.*, 2016). Les mesures gravimétriques

effectuées lors des survols d'Encelade concordent également avec la présence d'un océan de sub-surface (Iess *et al.*, 2014; McKinnon, 2015). L'hypothèse de la présence d'un océan sous la croûte de glace de Dioné provient de la détection conjointe de panaches provenant de l'intérieur de cette lune et de traces d'écoulements de liquide récents à sa surface (Burch *et al.*, 2007; Roatsch *et al.*, 2008). La détection de l'océan de sub-surface de Titan a été faite par deux mesures indépendantes, celle de la résonance de Schumann dans son atmosphère par l'atterrisseur ESA/Huygens et celle de la déformation de la lune par effet de marée (Béghin *et al.*, 2012; Iess *et al.*, 2012). Ces deux mesures appuient la théorie de la présence d'un océan sous la croûte de Titan.

Les mondes océans présentent un intérêt particulier pour la problématique de l'habitabilité des corps du Système Solaire (*e.g.* Hand *et al.*, 2020). L'habitabilité d'un corps se définit comme sa capacité à maintenir la vie telle que nous la connaissons et repose sur trois critères centraux : la présence d'eau liquide, la disponibilité des composants essentiels à l'émergence et au maintien de la vie, et l'accès à une source d'énergie chimique ou électromagnétique de laquelle l'énergie nécessaire au maintien de la vie peut être dérivée (Nealson, 1997). La recherche et la caractérisation de ces trois critères, ainsi que leur présence passée, sont donc nécessaires pour investiguer l'habitabilité actuelle et passée des astres du Système Solaire. Parmi ces critères, le plus contraignant est peut-être celui de la présence de l'eau liquide. La zone d'habitabilité d'un système planétaire a longtemps été définie comme une bande dont les extrémités sont les limites en termes de quantité d'énergie reçue par unité de surface permettant le maintien d'une surface d'eau liquide (Kasting *et al.*, 1993). Un corps situé en-deçà de la limite proche de l'étoile possède une température de surface trop élevée, tandis qu'un corps au-delà de la limite lointaine possède une température de surface trop faible. Dans le Système Solaire, cette seconde limite se situe aux alentours de l'orbite de Mars. Les découvertes récentes de la présence de mondes océans autour de Jupiter et de Saturne montrent que cette notion de zone d'habitabilité est trop simple, l'eau liquide se trouvant en plus grande quantité au-delà de l'orbite de Mars qu'en-deçà.

En plus de la Terre, trois corps du Système Solaire se distinguent par leur habitabilité potentielle. Il s'agit de Titan, Encelade et Europe (Hand *et al.*, 2020). Ces trois corps sont des mondes océans, et géologiquement actifs, ce qui indique la présence d'une source d'énergie interne, comme le réchauffement par effet de marée modélisé dans le noyau d'Encelade (Choblet *et al.*, 2017). Enfin, les mesures effectuées, gravimétriques pour Titan (Mitri *et al.*, 2014), spectroscopiques pour Europe (Dalton *et al.*, 2005) et par spectrométrie de masse pour Encelade (Postberg *et al.*, 2011, 2009) montrent que les océans de ces trois corps sont salés. Les trois critères de l'habitabilité sont réunis pour ces trois mondes océans.

Cette section s'intéresse à l'apport de la spectrométrie de masse dans l'exploration et la caractérisation des mondes océans, et en particulier de ceux considérés comme habitables. La première partie de cette section présente les découvertes effectuées concernant Titan et Encelade par les instruments de spectrométrie de masse de la mission passée NASA-ESA/Cassini-Huygens. La seconde partie présente les missions futures sélectionnées pour continuer la caractérisation de ces corps d'intérêt majeur, ainsi que des instruments de spectrométrie de masse nécessaires pour les explorer.

1.4.1 L'exploration passée des mondes océans : la mission NASA-ESA/Cassini-Huygens

Le système de Saturne est un système complexe, incluant la planète, mais également ses anneaux et de très nombreux satellites, dont 53 sont nommés. Si les sondes Pioneer, Voyager 1 et Voyager 2 ont effectués des survols de ce système, l'essentiel de son exploration a été effectuée par la mission Cassini-Huygens. Cette mission, issue d'une étroite collaboration entre la NASA, l'ESA et l'agence spatiale italienne, est composée de deux engins, l'orbiteur Cassini et l'atterrisseur Huygens. Huygens s'est posé à la surface du satellite Titan en janvier 2005 et a transmis de nombreuses données lors de sa descente et après son atterrissage, tandis que la sonde Cassini a exploré l'ensemble du système saturnien. D'une durée nominale de 4 ans, la mission a été prolongée à deux reprises, la sonde Cassini ayant fonctionné de 2004 jusqu'au 15 septembre 2017, date à laquelle elle a été envoyée dans l'atmosphère de Saturne pour ne pas risquer qu'elle s'écrase sur une lune potentiellement habitable et devienne une source de contamination. Deux lunes ont particulièrement retenu l'attention de la communauté scientifique lors de cette mission : Titan et Encelade.

1.4.1.1 Titan

Découvert en 1655 par C. Huygens, Titan a été d'abord étudié grâce des observations effectuées au sol. La présence de méthane dans son atmosphère a notamment été mise en évidence par spectroscopie (Kuiper, 1944). Les observations effectuées par les sondes Voyager ont apporté de nouvelles informations sur l'atmosphère de Titan. La présence de N_2 et de CO_2 a été observée (Broadfoot *et al.*, 1981; Samuelson *et al.*, 1983), ainsi que celle d'hydrocarbures légers tels que C_3H_8 , C_3H_4 , C_4H_2 , HC_3N et C_2N_2 (Kunde *et al.*, 1981; Maguire *et al.*, 1981). Parallèlement à la découverte des gaz constituant l'atmosphère de Titan, l'hypothèse de la présence

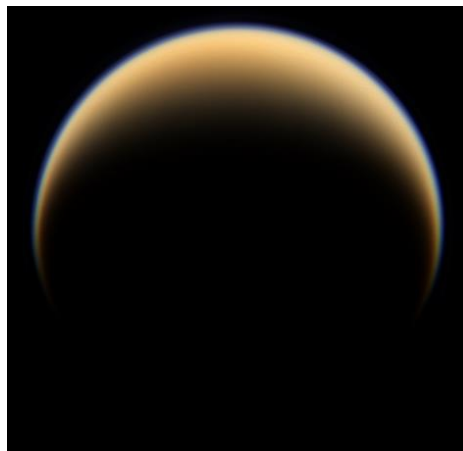


Figure 1-9: image de Titan en vraies couleurs, obtenue par la caméra grand angle de la sonde Cassini à environ 194000 km de la lune (source : NASA photojournal/PIA 11548)

d'aérosols organiques a été émise (Sagan and Khare, 1979). Ces aérosols sont des composés organiques solides, complexes et lourds présents dans l'atmosphère de Titan et lui confèrent cet aspect opaque, c'est d'ailleurs le seul satellite connu avec une atmosphère dense (Figure 1-9). La présence de ces aérosols et des molécules organiques dans l'atmosphère constituent le point de départ pour modéliser une chimie organique complexe d'intérêt prébiotique (Khare *et al.*, 1986; Sagan *et al.*, 1985). Cette chimie est unique à ce jour dans le Système Solaire et est d'intérêt majeur, impliquant à la fois aérosols organiques et molécules sous forme gazeuse. Toutes ces raisons ont fait de Titan la lune de Saturne la plus étudiée par la sonde Cassini, avec 127 survols sur toute la durée de la mission.

La composition et la concentration des espèces présentes dans l'ionosphère de Titan a été un des objectifs scientifiques de la mission Cassini. Ainsi, l'instrument Ion Neutral Mass Spectrometer (INMS, PI : J. Waite, Figure 1-10) a été développé pour étudier les espèces neutres et les ions d'énergie inférieure à 100 eV, notamment lors des survols de Titan (Waite *et al.*, 2004). Deux chambres d'ionisation sont présentes, chacune fonctionnant par EI. La première, appelée chambre fermée, est dédiée à l'étude des composés neutres ; les électrons du système d'ionisation peuvent avoir une énergie de 27 eV ou de 71 eV. La seconde chambre d'ionisation, appelée chambre ouverte, permet l'étude des composés neutres radicalaires et des ions ; l'ionisation s'y produit avec des électrons incidents possédant une énergie de 25 eV ou de 70 eV. L'utilisation de sources d'ionisation fonctionnant avec deux énergies différentes permet d'obtenir deux spectres différents pour un même échantillon, ce qui peut révéler la présence d'espèces chimiques de rapport m/z proche, que la résolution en masse de l'instrument ne permet pas différencier. En

effet, le faisceau d'électrons accéléré à 71 eV est un compromis pour obtenir un rendement optimal d'ionisation, tandis que le faisceau d'électrons accéléré à 27 eV permet de limiter les processus de fragmentation en réduisant le nombre d'ions créés, ce qui amène également à une baisse de la sensibilité de l'instrument. L'utilisation de ces deux modes peut notamment être appliqué pour distinguer les gaz N_2 (m/z 28,0061 u) et C_2H_4 (m/z 28,0312 u) présents dans l'atmosphère de Titan. L'instrument INMS utilise un analyseur en masse de type quadrupôle, permettant des analyses sur une gamme de masse allant de 1 à 99 u avec une résolution en masse de 100, mesurée à 10 % de la hauteur du pic. Cette résolution permet d'identifier les molécules présentes sur une gamme de masse basse, le nombre de molécules possibles par masse nominale augmentant avec la limite supérieure de la gamme de masse.

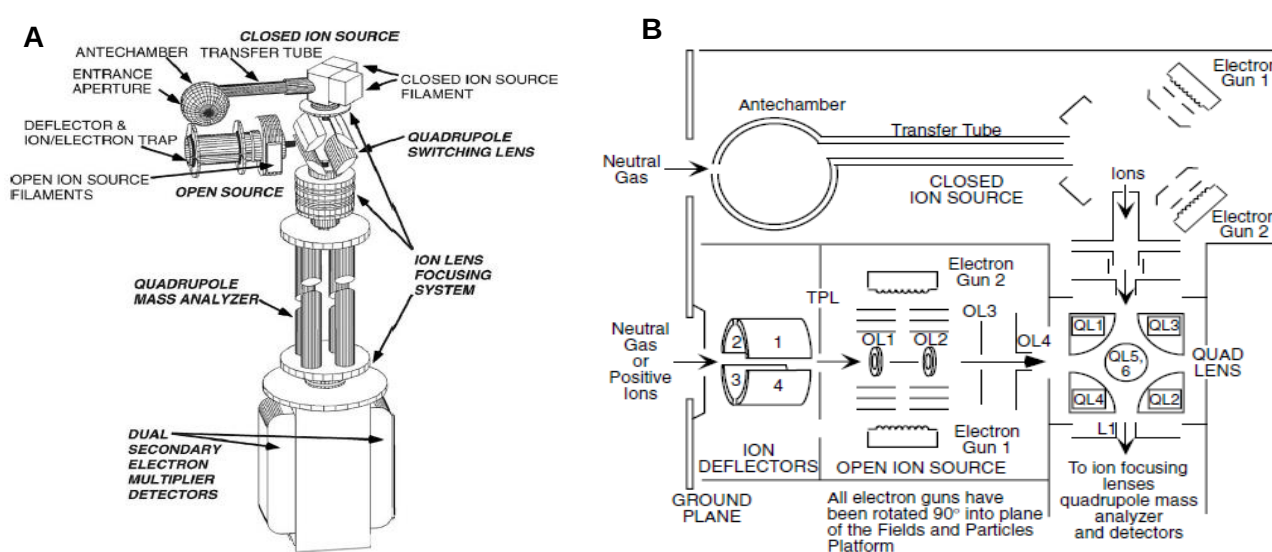


Figure 1-10 : schémas illustrant les différents composants de l'instrument INMS. A) différents éléments de l'instrument global, B) sources d'ionisation et le système d'injection des ions dans l'analyseur en masse. tirés de Waite *et al.*, 2004

Cet instrument a permis d'obtenir les premières mesures *in situ* de la composition atmosphérique de Titan, notamment des densités des gaz neutres majoritaires que sont le diazote, le dihydrogène, l'Argon et le méthane. Il a également permis d'obtenir des mesures de rapports isotopiques avec les isotopes d'Azote ($^{14}N/^{15}N$), ceux du Carbone ($^{12}C/^{13}C$) et de l'Argon ; en outre, la présence supposée de benzène a pu être vérifiée (Waite *et al.*, 2005). Le spectre moyen obtenu lors du premier survol de Titan par la sonde Cassini est présenté en Figure 1-11. Les analyses des espèces neutres présentes dans l'atmosphère de Titan grâce à l'instrument INMS sont synthétisées dans la publication de Cui *et al.*, 2009.

Lors du 19^{ème} survol de Titan, à plus basse altitude, l'INMS a pu détecter un grand nombre d'espèces organiques de type C_xH_y et C_xH_yN , que ce soit sous forme neutre ou sous forme d'ions positifs (Figure 1-12, Waite *et al.*, 2007). Ces composés ont pu être identifiés en comparant les

spectres acquis *in situ* aux modèles atmosphériques déjà proposés ; ils servent de base à des modèles chimiques de croissance polymériques pouvant aboutir à la formation des aérosols (Vuitton *et al.*, 2007; Westlake *et al.*, 2014). La présence de benzène est particulièrement intéressante puisque cela peut être une indication de la présence de composés aromatiques polycycliques se trouvant hors de la gamme de masse de l'instrument.

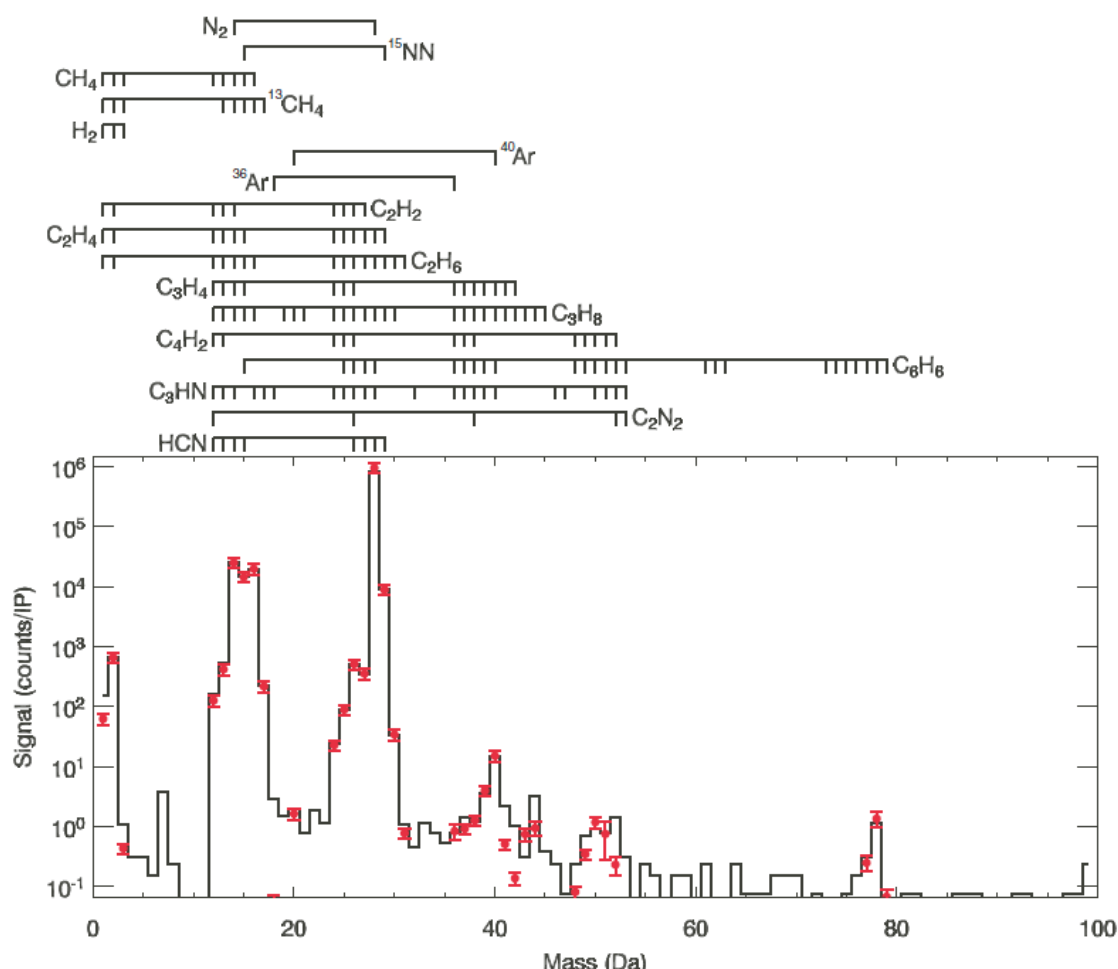


Figure 1-11 : spectre en masse moyen mesuré par l'instrument Ion Neutral Mass Spectrometer lors du premier survol de Titan par la sonde Cassini. L'altitude de la sonde était comprise entre 1174 et 1230 km. La partie supérieure de la figure montre les pics caractéristiques des différentes molécules et atomes pour cet instrument. Tiré de Waite *et al.*, 2005.

L'instrument Cassini Plasma Spectrometer (CAPS, PI : D. Young) a été conçu pour étudier les particules chargées et les plasmas avec une grande résolution en énergie (Young *et al.*, 2004). Il est composé de trois sous-systèmes : l'Ion Mass Spectrometer (IMS), l'Ion Beam Spectrometer (IBS) et l'Electron Spectrometer (ELS), chacun dédié à l'analyse de particules différentes et possédant ses propres caractéristiques en termes de résolution en énergie et de gamme de masse. Comme cet instrument n'a pas été conçu pour l'identification des espèces chimiques, sa résolution en masse est très faible. Cependant, les spectres obtenus grâce au CAPS-IBS en mode d'ions positifs sont concordants avec l'hypothèse de la présence d'anthracène ($C_{14}H_{10}$, m/z 178,078 u) et de son dimère, des composés aromatiques polycycliques de faible masse (Figure 1-13A, Waite *et al.*, 2007). Ceci a permis d'étayer l'hypothèse de la formation de ces composés dans l'atmosphère de Titan. L'instrument CAPS-ELS, conçu pour détecter les électrons et capable de détecter les ions négatifs, a mis en évidence la détection d'espèces massives, dont la masse peut aller de quelques centaines à plusieurs milliers unités de masse (Figure 1-13B). Bien que ces composés n'aient pas

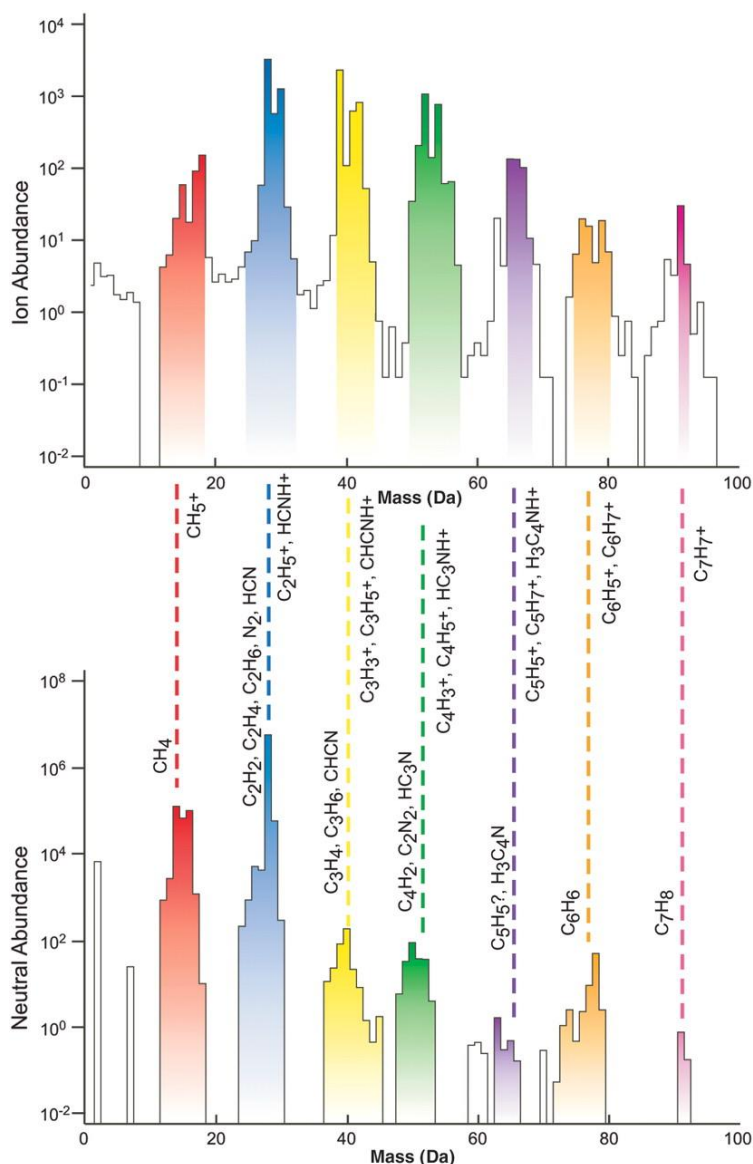


Figure 1-12 : spectres en masse moyen mesuré par l'instrument INMS lors du 19^{ème} survol de Titan par la sonde Cassini. L'altitude de la sonde était comprise entre 950 et 1000 km. La partie supérieure correspond aux ions détectés, la partie inférieure aux espèces neutres détectées. Différentes familles correspondant aux molécules possédant un nombre d'atomes de Carbone différents ont été mises en évidence, ainsi que l'identification supposée des molécules détectées. Tiré de Waite *et al.*, 2007.

pu être clairement identifiés, leur détection vraisemblable jouerait un rôle important dans la compréhension de la chimie de l'atmosphère de Titan et dans celle de la formation des aérosols. Grâce à une analyse conjointe des données des instruments INMS et CAPS, la température des ions détectés a cependant été déterminée et il a été possible d'estimer statistiquement leur composition (Crary *et al.*, 2009). La découverte de ces ions négatifs massifs a conduit à une série d'études sur leur chimie, leurs processus de formation et de croissance (Žabka *et al.*, 2015).

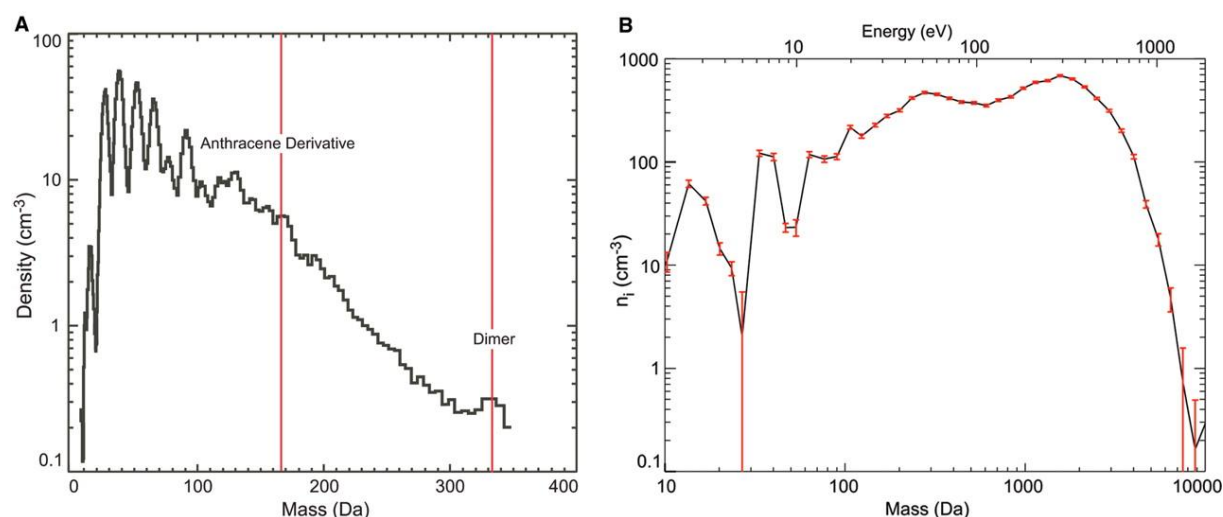


Figure 1-13 : (A) Spectre d'ions positifs de 1 à 350 daltons déduit des mesures d'énergie/charges effectuées par l'instrument IBS-CAPS pendant le 18^{ème} survol de Titan par la sonde Cassini, à une altitude d'environ 1000 km. La détection possible de l'anthracène et de son dimère est mise en évidence. (B) Spectre des ions négatifs de 10 à 10 000 daltons déduit des mesures d'énergie/charges effectuées par l'instrument ELS-CAPS de CAPS pendant le 18^{ème} survol de Titan par la sonde Cassini, à une altitude d'environ 1000 km. Tirée de Waite *et al.*, 2007.

L'atterrisseur de la mission Huygens a également intégré un instrument de spectrométrie de masse dans sa charge utile. Il s'agit d'un instrument couplant chromatographie en phase gazeuse, ionisation par IE et analyse en masse grâce à un quadrupôle, représenté par la Figure 1-14 (Niemann *et al.*, 1997). L'objectif de cet instrument était de caractériser les composants de l'atmosphère et de la surface de Titan, ainsi que d'étudier les gaz rares pour contraindre l'origine de l'atmosphère de cette lune. De par la nature de la mission, l'instrument a pu fournir des données à plusieurs altitudes différentes, ce qui a permis la caractérisation de la distribution verticale de certains composés (Niemann *et al.*, 2005). L'instrument est composé de 5 sources d'ionisation différentes, chacune étant des sources par IE fonctionnant avec un flux d'électrons incident pouvant avoir une énergie de 25 eV ou une énergie de 70 eV. Une de ces sources était reliée à un système d'échantillonnage direct des composés gazeux de l'atmosphère, une deuxième était reliée au dispositif Aerosol Collector Pyrolyser (ACP), dédié à l'analyse des aérosols solides (Israël *et al.*, 2005). Les trois autres sources étaient toutes reliées à une colonne du système de GC. Ces colonnes permettaient respectivement de séparer les nitriles et les autres composés organiques possédant

jusqu'à 3 atomes de carbones, de séparer les composés organiques saturés plus massifs et les composés organiques insaturés, et de séparer le monoxyde de Carbone et le diazote. L'instrument était également équipé d'une cellule d'épuration chimique pour l'analyse des gaz nobles. Trois spectres issus de cet instrument sont présentés en Figure 1-15. L'analyse après passage dans la cellule sélectionnant les gaz rares montre une absence de Krypton et de Xénon. Sur la Figure 1-15, la comparaison entre le spectre acquis aux alentours de 120 km d'altitude et celui acquis à la surface montre une évolution dans les abondances des gaz majoritaires, N_2 et CH_4 , ainsi qu'une augmentation des composés organiques comportant 2 atomes de Carbone et plus lors de l'analyse effectuée à la surface (Niemann *et al.*, 2005). Cependant, les abondances des molécules organiques lourdes et celles du benzène étaient trop faibles pour être détectées par l'instrument à bord de Huygens. Les données

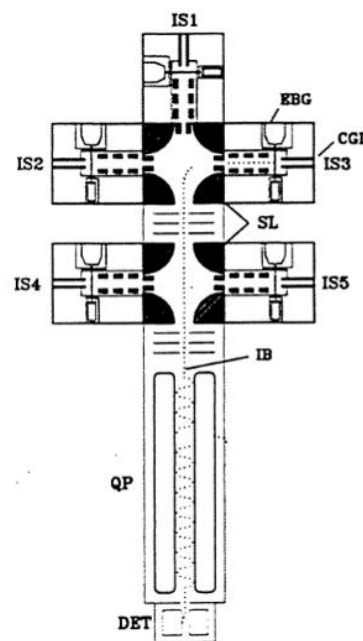


Figure 1-14 : schéma de l'instrument de spectrométrie de masse couplé au dispositif de chromatographie en phase gazeuse présent à bord de l'atterrisseur Huygens, adapté de Niemann *et al.*, 1997.

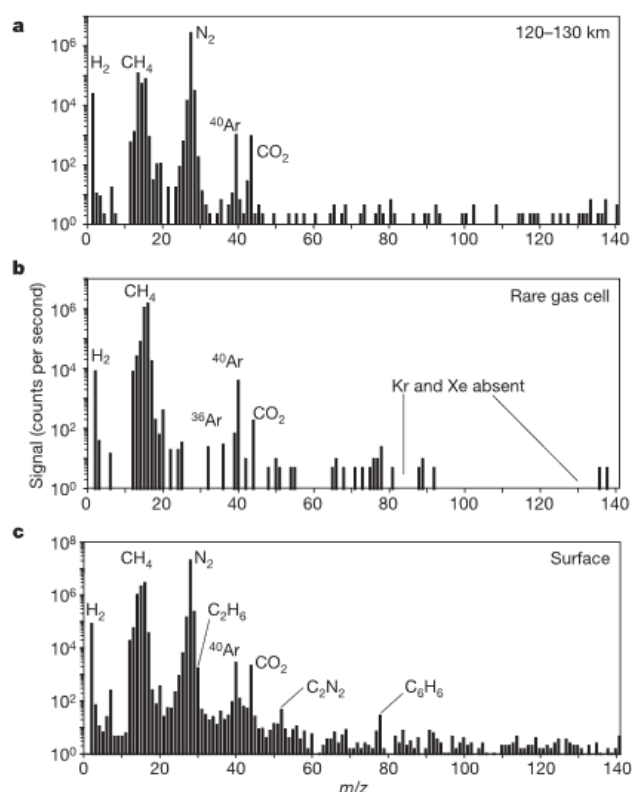


Figure 1-15 : spectres de masse issus de l'instrument de spectrométrie de masse présent à bord de l'atterrisseur Huygens. (a) moyenne de 104 spectres acquis entre 120 et 130 km d'altitude, (b) moyenne de 43 spectres issus de la cellule consacrée à l'analyse des gaz rares, (c) moyenne de 432 spectres acquis à la surface de Titan. Tiré de Niemann *et al.*, 2005.

acquises par cet instrument sont résumées dans la publication de Niemann *et al.*, 2010.

Un autre instrument de spectrométrie de masse, le Cosmic Dust Analyzer (CDA, PI : R. Srama), est également présent à bord de la sonde Cassini. Cet instrument est un spectromètre de masse dédié à la caractérisation de poussières (Srama *et al.*, 2004). Il se compose d'une partie cylindrique servant à collecter les poussières et équipée de deux grilles permettant d'en déterminer la trajectoire lors de la collecte. Les poussières impactent ensuite soit la cible appelée Impact Ionization Target, plaquée d'Or, ou celle appelée Chemical Analyzer Target, en Rhodium. L'impact produit des particules issues de la cible, ainsi que des atomes

neutres et des ions issus des poussières. Le système d'ionisation de l'instrument CDA fonctionne donc par impact de poussières solides sur une cible. Par gradient de potentiel électrique, les ions négatifs sont retenus au niveau des cibles d'ionisation, tandis que les ions positifs sont transférés vers le détecteur. Le rapport m/z des ions positifs ainsi détectés est déterminé grâce à leur temps de vol entre la cible et le détecteur. Un schéma de cet instrument est illustré en Figure 1-16. Le CDA a permis de nombreuses découvertes lors de la mission Cassini qui sont partiellement résumées dans la publication de Srama *et al.* (2011).

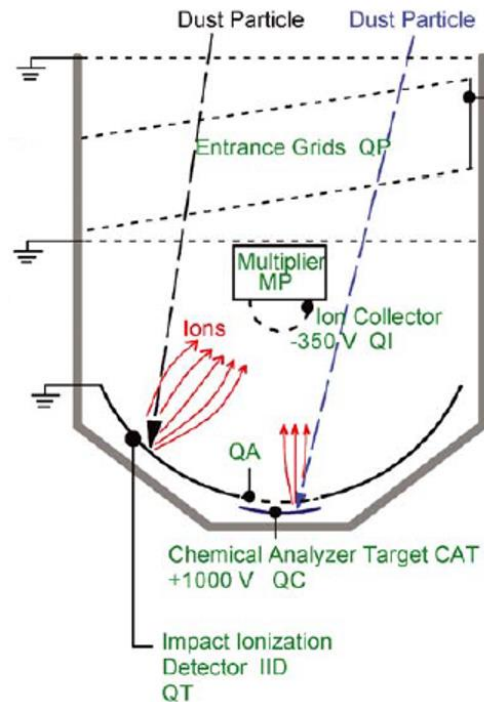


Figure 1-16 : schéma de l'instrument CDA, adapté de Srama *et al.*, 2004.

Autour de Titan, cet instrument a notamment permis de caractériser les poussières et les particules de glace présentes dans son environnement. La mesure de la densité de particules de glace a permis d'estimer le flux d'eau entrant dans l'atmosphère de Titan à $1,6 \text{ g.s}^{-1}$. La quantité de poussières et de particules de glace détectées a soulevé des questions sur la structure des anneaux de Saturne, et notamment de l'anneau E. En effet, les mesures sont compatibles avec un anneau E étendu et de faible densité, mais la question de la présence de lacunes dans cet anneau, et de la distribution des densités de poussières reste ouverte.

Les instruments de spectrométrie de masse à bord des deux engins de la mission Cassini-Huygens ont permis d'améliorer notre compréhension de l'atmosphère de Titan ainsi que les processus chimiques s'y produisant. Une chimie organique complexe sans équivalent connu dans le Système Solaire a pu être modélisée, en accord avec les observations terrestres plus anciennes et les données acquises *in situ* (Brown *et al.*, 2010; Lebreton *et al.*, 2009).

1.4.1.2 Encelade

Titan n'est pas le seul satellite de Saturne à avoir été au cœur des observations effectuées par les instruments de la mission Cassini. Encelade, une lune de glace de petite taille, a également fait l'objet de travaux approfondis. Cet astre, découvert en 1789, était mal connu avant l'arrivée des missions Voyager et surtout Cassini dans le système saturnien. Il se trouve dans l'anneau E de

Saturne, et est dépourvu d'atmosphère. Il possède une surface constituée de glace, faiblement cratérisée et par conséquent jeune, signe de l'existence d'une activité tectonique recyclant sa surface. En outre, les observations géophysiques indiquent la présence d'un océan global sous sa surface (Thomas *et al.*, 2016). La sonde Cassini a été témoin de projections de matière lors de ses survols, comme illustré par la Figure 1-17, montrant ainsi une forte activité interne dans le satellite (*e.g.* Choblet *et al.*, 2017). Ces différentes caractéristiques font d'Encelade une lune aux caractéristiques uniques, qui a été parmi les objets les plus étudiés par la sonde Cassini avec 23 survols sur toute la durée de la mission.

L'instrument INMS précédemment décrit a également été utilisé pour investiguer l'environnement d'Encelade. En effet, lors du survol E3 d'Encelade par Cassini à moins 170 km de sa surface, une atmosphère substantielle a été détectée par le spectromètre de masse et le magnétomètre. Les données obtenues



Figure 1-17 : image d'Encelade, obtenue par la caméra à angle fermé de la sonde Cassini (source : NASA photojournal/PIA 17183)

concernant les distributions radiale et angulaire de la densité des gaz détectés suggèrent qu'ils proviennent majoritairement des panaches d'Encelade (Waite *et al.*, 2006). La phase gazeuse du panache est dominée à $91 \pm 3 \%$ par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone est présent à $3,2 \pm 0.6 \%$, le gaz de masse 28, qui est soit N_2 , soit CO , est présent à $4 \pm 1 \%$ et le méthane à $1,6 \pm 0.4\%$. Les autres gaz détectés sont des molécules organiques légères, C_2H_2 et C_3H_8 (Figure 1-18). Le gaz de masse 28 ne peut pas être identifié avec certitude à cause de la résolution en masse trop basse de l'instrument, qui ne permet pas de différencier les deux candidats dans ces conditions. Des analyses postérieures ont permis de mettre en évidence la présence d'ammoniaque dans les panaches d'Encelade. Cette information est particulièrement précieuse, car elle étaye fortement l'hypothèse que les panaches soient issus d'un réservoir d'eau liquide (Waite Jr *et al.*, 2009). La mesure de la densité des gaz du panache grâce à l'instrument INMS lors de différents survols a également permis d'en visualiser la structure, en interpolant les données issues de l'instrument INMS avec celles des autres instruments présent à bord de la sonde Cassini (Perry *et al.*, 2015; Teolis *et al.*, 2017).

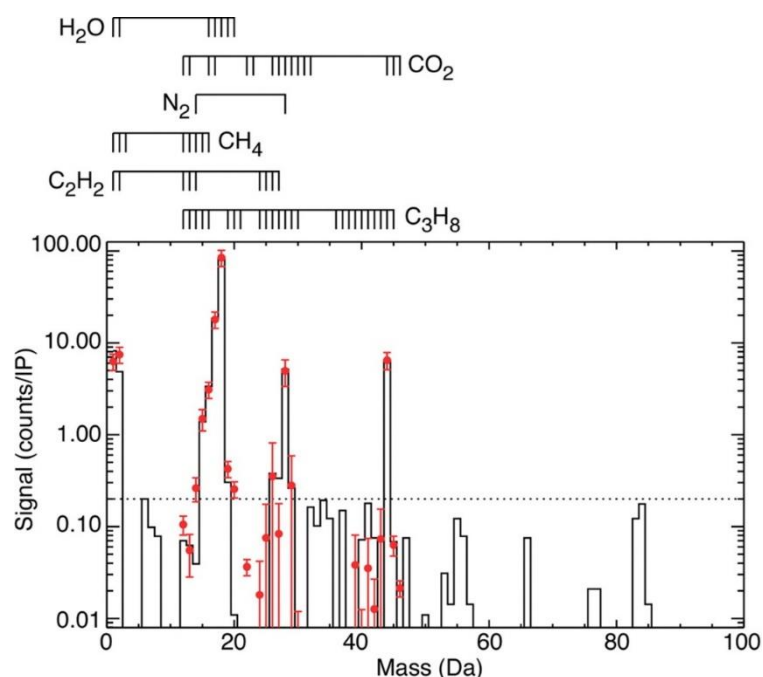


Figure 1-18 : spectre en masse moyen mesuré par l'instrument INMS lors du survol d'Encelade par la sonde Cassini. L'altitude de la sonde était inférieure à 500 km. La partie supérieure de la figure montre les pics représentatifs des différentes molécules pour cet instrument. Tiré de Waite *et al.*, 2006.

Les découvertes effectuées grâce à l'instrument CDA sur Encelade et son environnement sont nombreuses. Les particules issues des panaches d'Encelade sont la source principale de l'anneau E de Saturne, dans lequel se trouve Encelade (Kempf *et al.*, 2008; Schmidt *et al.*, 2008). Des premières analyses *in situ* effectuées grâce, notamment, à l'instrument CDA, ont permis de montrer que ces particules sont constituées de glace d'eau, et que nombre d'entre elles incluent des composés organiques et siliceux, qui peuvent être la signature d'une interaction entre de l'eau liquide située sous la couche de glace superficielle et un noyau rocheux (Matson *et al.*, 2007; Postberg *et al.*, 2008). La détection de grains de glace riches en Sodium dans l'anneau E de Saturne par l'instrument CDA a permis de déterminer qu'ils trouvent leur origine au sein d'un panache provenant lui-même d'une couche d'eau liquide actuelle en contact avec un noyau rocheux (Postberg *et al.*, 2009). En outre, la composition de ces grains permet d'avoir une indication sur la composition de cette couche d'eau liquide ; elle est conforme avec celle modélisée pour un océan global en interaction avec un noyau rocheux de composition identique à une chondrite carbonée de type CI (Zolotov, 2007). Les résultats obtenus avec l'instrument CDA ont également permis de contraindre le processus de formation des panaches. Les grains récemment éjectés, proches de la source des panaches, sont majoritairement constitués de grains de glace riches en sels, alors qu'ils sont moins présents avec l'éloignement de cette source. Ces données induisent la formation des panaches à partir d'un large réservoir d'eau salée, possédant une grande surface d'évaporation, pour permettre la détection de ces grains (Postberg *et al.*, 2011). L'instrument CDA a également

permis la découverte de molécules de masse importante, supérieure à 200 unités de masse, dans les grains de glace émis par les panaches d'Encelade. Ces macromolécules complexes ont une concentration élevée, ce qui suppose des processus de nucléation et suggèrent la présence d'un film riche en composés organiques à la surface de l'océan global d'Encelade (Postberg *et al.*, 2018a). Un exemple de spectre de masse obtenu à l'aide de l'instrument CDA montrant des macromolécules est représentée en Figure 1-19. Si elles sont détectées à partir de 4,5 μ s de temps de vol, ce qui correspond à un rapport m/z de 100, elles sont détectées jusqu'à la limite de la gamme de masse de l'instrument, à $m/z = 200$. Cependant, il est très probable que des molécules plus massives soient présentes, bien qu'impossibles à détecter avec cet instrument.

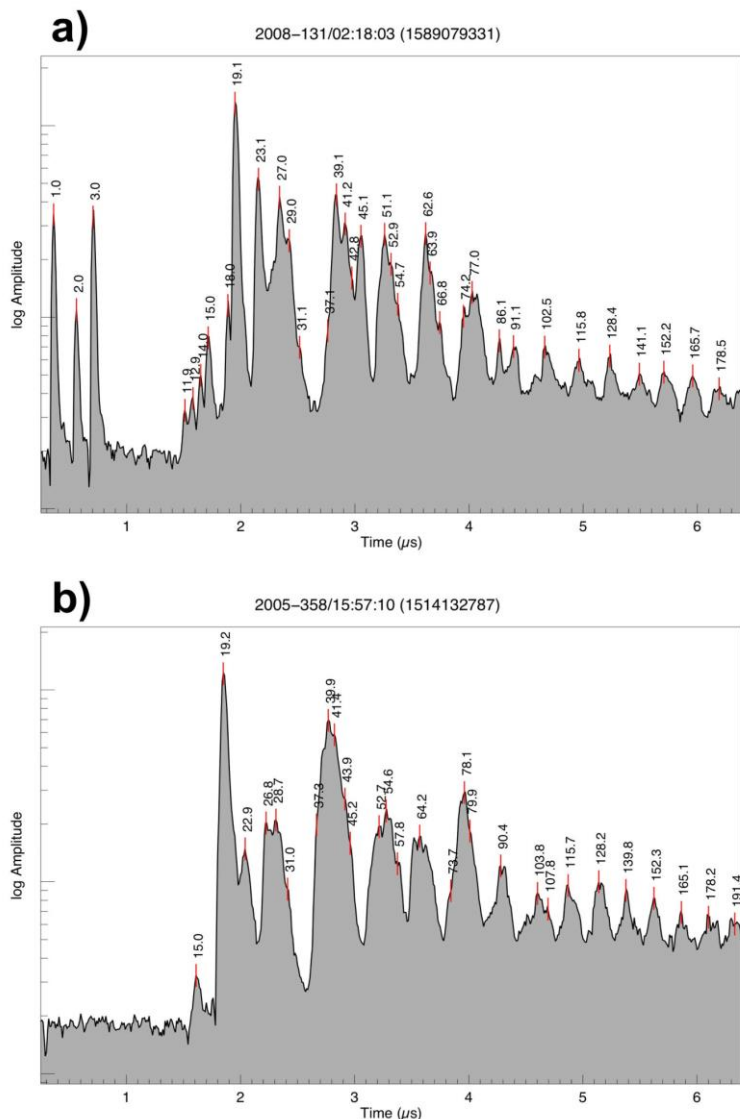


Figure 1-19 : spectres typiques montrant la présence de composés organiques massifs, tirés Postberg *et al.*, 2018.

structure interne, composée d'un noyau rocheux, d'un océan liquide global et d'une croûte de glace. Cette structure est particulièrement intéressante, elle fait d'Encelade la deuxième lune de

La présence de ces macromolécules, ainsi que la découverte d'une interaction entre un océan global et un noyau rocheux font d'Encelade un corps particulièrement intéressant pour les questions d'ordre astrobiologiques. En effet, l'habitabilité, définie comme les conditions nécessaires au maintien de la vie telle que nous la connaissons, nécessite trois paramètres principaux : la présence d'eau liquide, l'accès aux éléments servant de base aux systèmes biologiques et l'accès à une source d'énergie. Les découvertes effectuées lors de la mission Cassini, notamment par les instruments de spectrométrie de masse, ont permis de confirmer l'habitabilité d'Encelade, une caractéristique partagée avec seulement trois autres corps du Système Solaire, Titan, Europe et la Terre (Hand *et al.*, 2020). Elles ont également permis de déterminer sa

glace connue avec une interface roche-eau liquide, qui est particulièrement favorable pour mettre à disposition les éléments nécessaires à l'émergence de la vie (Camprubí *et al.*, 2019).

Les instruments de spectrométrie de masse de la sonde Cassini ont pu aider la communauté scientifique à caractériser Encelade dans des domaines différents : ils ont permis de contraindre la structure interne de cette lune de Saturne, de donner des indications sur la chimie de son océan global et d'étudier son habitabilité.

1.4.2 Nouveaux objectifs scientifiques et nécessités instrumentales pour l'exploration future des mondes océans

Les enseignements issus de la mission NASA-ESA/Cassini-Huygens ont permis de mieux comprendre les mondes océans et leurs caractéristiques, mais également de concevoir de nombreux projets de missions pour la caractérisation de l'habitabilité et la recherche de traces de vie passées ou présentes sur les corps du Système Solaire. Le Planetary Science Decadal Survey 2012-2022 de la NASA insiste sur l'importance de l'exploration plus approfondie de Titan et d'Europe. Le Planetary Science and Astrobiology Decadal Survey 2023-2032, paru en avril 2022, mentionne l'importance de l'exploration des mondes océans et désigne Encelade comme une cible privilégiée pour l'avenir ; de plus, l'Outer Planets Assessment Group de la NASA confirme la priorité de l'exploration des mondes océans (Hendrix *et al.*, 2019).

En conséquence, la communauté scientifique a présenté plusieurs projets de missions spatiales pour l'exploration de Titan, d'Encelade et d'Europe. Deux missions ont déjà été sélectionnées, il s'agit des missions NASA/Europa Clipper, à destination d'Europe, et NASA/Dragonfly. Plusieurs autres concepts de missions ont été proposés pour les programmes NASA/New Frontiers (Enceladus Life Finder, Reh *et al.*, 2016, également proposée dans le programme Discovery & Tiger, Spiers *et al.*, 2021) et NASA/Flagship (Enceladus Life Signatures and Habitability, Eigenbrode *et al.*, 2018 & Orbilander, MacKenzie *et al.*, 2021). Des développements instrumentaux ont également été financés pour l'analyse de ces mondes océans, notamment grâce au programme NASA/Instrument Concepts for Europa Exploration qui a permis de concevoir des instruments adaptés pour les missions NASA/Europa Clipper et NASA/Europa Lander, un projet d'atterrisseur à la surface d'Europe qui n'a pas été retenu. L'instrument CORALS (pour *Characterization of Ocean Residues And Life Signatures*), décrit dans la section 2.2 est développé dans le cadre de ce programme.

Ce grand nombre de concepts et de développements en cours traduit l'importance de l'exploration des mondes océans pour la communauté scientifique. Cette section décrit les deux missions sélectionnées qui seront envoyées dans la décennie 2020.

1.4.2.1 Missions sélectionnées et objectifs scientifiques actuels

La mission NASA/Europa Clipper fait partie de ces missions futures à destination des mondes océans. Il s'agit d'une sonde qui sera envoyée dans le système de Jupiter pour en investiguer en détail une des lunes, Europe. Cette lune de glace a été précédemment étudiée par la mission NASA/Galileo. Elle est remarquable par plusieurs aspects. Tout d'abord, sa surface peu cratérisée, à la différence d'autres lunes de Jupiter comme Callisto, est la signature d'une croûte géologiquement active (Bierhaus *et al.*, 2009). En outre, les mesures du magnétomètre de la sonde Galileo ont donné des indices forts quant à la présence d'un océan global sous la surface de glace (Kivelson *et al.*, 2000), concordants avec les observations géomorphologiques (Pappalardo *et al.*, 1999). Une activité au sein de la croûte de glace, montrant également une source d'énergie interne, a été détectée sous forme de panaches de matière éjectée (Jia *et al.*, 2018; Roth *et al.*, 2014) ainsi que sous forme de mouvements tectoniques (Han and Showman, 2005; Kattenhorn and Prockter, 2014). Ces différents éléments ont permis de concevoir un modèle de structure interne similaire à celui d'Encelade, avec un noyau rocheux, un océan global et une croûte de glace de surface (*e.g.* Sotin and Tobie, 2004). Comme décrit précédemment, Europe est considéré comme un corps habitable, les trois conditions pour le maintien de la vie tel que nous la connaissons étant remplies (Hendrix *et al.*, 2019; Howell and Pappalardo, 2020).

L'investigation de l'habitabilité d'Europe est donc l'objectif principal de la mission Europa Clipper. Pour cela, trois axes vont être explorés lors de cette mission : la détermination de l'épaisseur de la couche de glace et de ses interactions avec l'océan, l'investigation de la composition de l'océan, de la surface et de l'environnement d'Europe et la caractérisation de sa géologie. Pour remplir ces objectifs, la sonde Europa Clipper embarquera neuf instruments scientifiques, dont deux spectromètres de masse, les instruments *MAss Spectrometer for Planetary EXploration* (MASPEX, PI : J. Burch) et *SURface Dust Analyzer* (SUDA, PI : S. Kempf). L'instrument SUDA est le successeur de l'instrument CDA présent à bord de la sonde Cassini. Il s'agit d'un spectromètre de masse dédié à la caractérisation des grains de poussière rencontrés dans l'environnement d'Europe et dans ses panaches (Kempf *et al.*, 2014). Il fonctionne en ionisant les poussières par impact sur une surface métallique. Le rapport m/z des ions ainsi générés est déterminé par temps de vol. Le fonctionnement de l'instrument est illustré par la Figure 1-20. L'instrument possède une résolution en masse comprise entre 200 et 250, pour une gamme de masse allant de 1 à 250 u. Si la résolution en masse n'a pas été améliorée par rapport à l'instrument CDA, la gamme de masse a été étendue, facilitant la détection d'éventuels macromolécules dans l'environnement d'Europe similaire à celles découvertes dans les panaches d'Encelade. La mesure de la composition des grains de poussière et de glaces peut potentiellement révéler de précieuses informations sur la composition de la surface d'Europe, ainsi que sur celle de l'océan de subsurface. Si l'échantillonnage des particules présentes dans les panaches est possible, il sera envisageable de caractériser les processus à l'origine de ceux-ci.

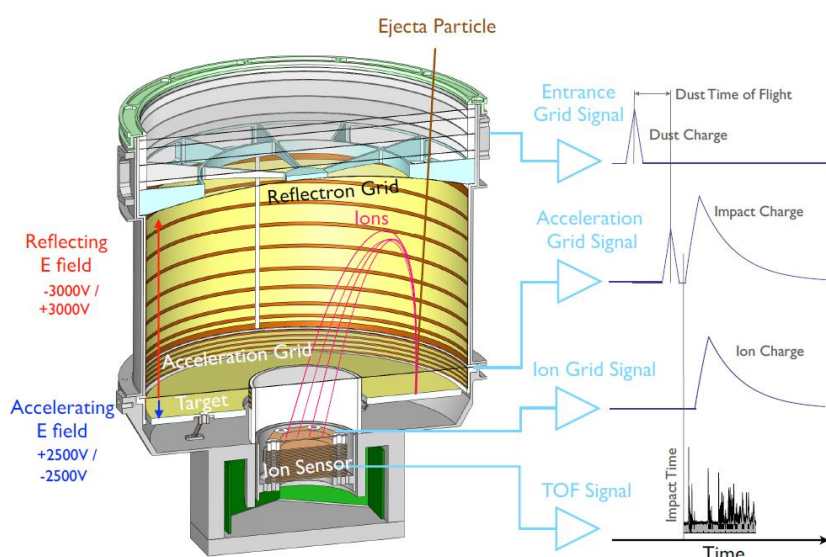


Figure 1-20 : représentation des différents éléments constituant l'instrument SUDA avec le détail des différentes mesures effectuées, tirée de Kempf *et al.*, 2014.

L'instrument MASPEX, quant à lui, est dédié à l'analyse des gaz et volatiles détecté dans l'environnement d'Europe (Brockwell *et al.*, 2016; Waite *et al.*, 2019). Il devrait permettre notamment la mesure de l'abondance des différentes espèces présentes, ainsi que leur variation spatiale. Les résultats de l'instrument INMS, à bord de Cassini, ont montré que la résolution de cet instrument était insuffisante pour déterminer avec exactitude la composition chimique des composés organiques détectés. Pour résoudre ce problème, l'équipe en charge du développement de l'instrument MASPEX a fait le choix d'un instrument capable de haute résolution, basé sur la technologie du temps de vol multi-rebonds. Un système de réflectrons permet aux ions piégés de parcourir une grande distance, augmentant ainsi la résolution en masse des pics des spectres issus de cet instrument. Dans des conditions optimales, l'instrument MASPEX peut atteindre une résolution en masse supérieure à 50000, permettant de distinguer plusieurs pics de même masse nominale, comme montré sur la Figure 1-21. Cet instrument sera, lors de la mission Europa Clipper, le spectromètre de masse ayant la meilleure résolution en masse utilisé pour des analyses *in situ* dans le domaine de la planétologie et de l'astrobiologie. Il permettra une caractérisation complète de la phase gazeuse et des composés volatiles, sa résolution est suffisante pour discerner des espèces isobares de masse inférieure à 100. La détermination précise de la nature des composés organiques volatiles de l'environnement d'Europe permettra de comprendre plus en détail les processus géologiques et potentiellement biochimiques à l'œuvre sur cette lune.

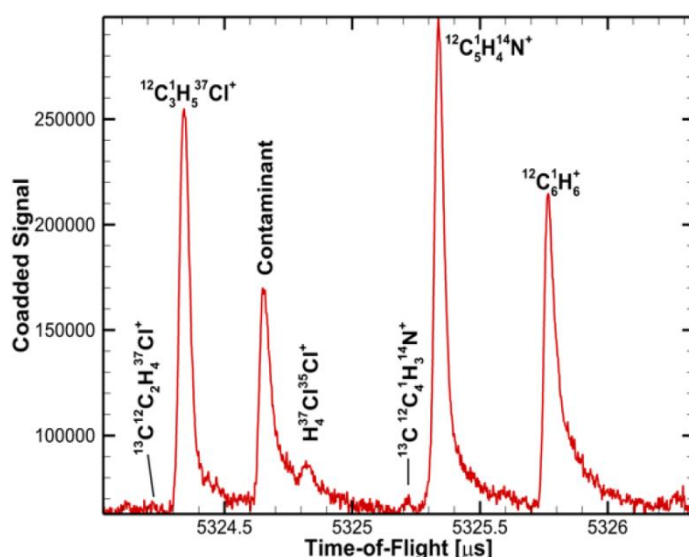


Figure 1-21 : détail du spectre de masse d'un mélange de 1,2-dichloropropane, pyrimidine et benzène obtenu par l'instrument MASPEX centré autour de la masse 78. La résolution donnée pour ce spectre est de 55000, mesurée à mi-hauteur du pic. Tiré de Waite *et al.*, 2019.

La prochaine mission mise en œuvre dans le cadre du programme New Frontiers de la NASA est la mission Dragonfly (Figure 1-22). Cette mission à destination de Titan est innovante

par plusieurs aspects. Tout d'abord, elle sera la première mission dont l'engin principal est un aérobot. L'utilisation d'un tel engin permettra l'étude de l'atmosphère et de la surface de Titan en plusieurs endroits différents, utilisant sa capacité à voler pour se déplacer d'un site à l'autre. Cette mission comporte plusieurs objectifs scientifiques concernant la caractérisation des processus de chimie organique de Titan. Elle vise à déterminer quels composés chimiques et quelles réactions existent qui pourraient mener à une chimie prébiotique, à caractériser les sources de méthane et son cycle d'évolution sur cette lune, à identifier les composés solides présents à la surface de Titan, à investiguer d'éventuels contacts entre l'eau liquide et les composés organiques et à rechercher d'éventuelles biosignatures passées et actuelles (Barnes *et al.*, 2021). Nombre de ces objectifs nécessitent des analyses chimiques des différents matériaux et composés présents à la surface et dans l'atmosphère de Titan. L'un des quatre instruments présents à bord de la sonde est un spectromètre de masse, appelé DraMS, pour *Dragonfly Mass Spectrometer*. Cet instrument est encore dans la phase de développement, mais son design est inspiré de celui de l'instrument MOMA, présent sur le rover R. Franklin de la mission ESA-Roscosmos/ExoMars. Il devrait pouvoir fonctionner avec une source d'ionisation par désorption laser pour les échantillons solides et avec une source d'ionisation par impact électronique couplée à un système de séparation des gaz et espèces volatiles par chromatographie en phase gazeuse. La mission Dragonfly est, avec le rover Perseverance de la mission Mars 2020, la première mission de la NASA depuis les atterrisseurs Viking à inclure explicitement la recherche de traces de vie dans ses objectifs scientifiques.



Figure 1-22 : vue d'artiste de l'aérobot Dragonfly (crédit NASA/John Hopkins University –Applied Physics Laboratory).

1.4.2.2 Capacités instrumentales nécessaires pour la nouvelle génération de spectromètres de masse

La caractérisation de processus de chimie organique, voire de biochimie, ainsi que la recherche de potentielles biosignatures chimiques est un objectif récurrent des missions spatiales actuelles et futures. Si la spectrométrie de masse est un outil privilégié pour ce type d'études, les exigences techniques pour pouvoir détecter ces traces de manière efficace et non ambiguë sont nombreuses.

La vie telle que nous la connaissons se base sur des molécules connues, telles que des acides aminés, acides nucléiques et lipides. Cependant, il est tout à fait possible que ce postulat biochimique basé sur le paradigme ADN, ARN et protéine ne soit pas universel dans l'univers, et que d'autres systèmes biochimiques reposant sur des paradigmes différents existent. Reconnaître des biosignatures chimiques ne se résume donc pas seulement à retrouver les composants moléculaires de la vie terrestre, mais peut se faire aussi par l'évaluation de l'abondance et de la distribution de composés organiques en fonction de leur

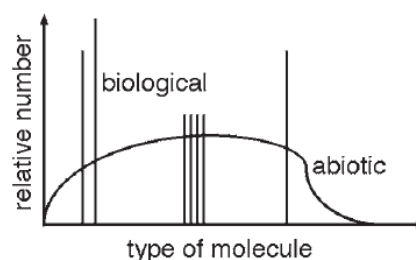


Figure 1-23 : comparaison des distributions biogéniques (biological) et non-biogéniques (abiotic) des molécules. Les processus abiotiques produisent une distribution régulière des matériaux organiques, alors que les processus biotiques sélectionnent quelques molécules spécifiques. Tirée de McKay, 2004

masse pour estimer si leur origine est biotique ou abiotiques. Les processus abiotiques permettent la formation de nombreux composés essentiels aux processus biochimiques terrestres, tels que les acides aminés et les peptides (Krasnokutski *et al.*, 2022; Miller, 1953). En revanche, ils produisent généralement des distributions de composés organiques lisses, tandis que les processus biotiques peuvent sélectionner des molécules très spécifiques et présenter des schémas d'apparition plus caractéristiques (Figure 1-23, Hand *et al.*, 2017; Marshall *et al.*, 2017; McKay, 2004).

La détermination de l'existence de processus de sélection de molécules spécifiques par des procédés biotiques peut également se faire par la détermination d'éventuels excès énantiomériques (Bada, 1997; Bada and McDonald, 2011; Hand *et al.*, 2017). Les composés chiraux produits par des processus abiotiques montrent une abondance très proche entre les deux énantiomères possibles, D et L. En comparaison, le vivant a tendance à n'utiliser qu'un seul énantiomère d'une molécule donnée ; on parle d'homochiralité du vivant. Ainsi, les acides aminés protéinogènes sont de type L et les sucres constitutifs des acides nucléiques sont de type D. La détection d'excès énantiomériques constituerait un indice fort de la présence de processus biotiques, et pourrait être une biosignature chimique fiable. Une autre mesure permettant de

distinguer des composés organiques d'origine biotique ou d'origine abiotique est la mesure des rapports isotopiques des atomes présents dans la matière organique, particulièrement le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Si ce rapport isotopique peut varier selon l'histoire du matériau analysé et que des processus abiotiques peuvent amener à une déplétion en ^{13}C , sur Terre, seuls les processus biotiques mènent à de fortes variations de ce rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, (Figure 1-24) (Hand *et al.*, 2017; Hoefs, 2018). La combinaison de plusieurs analyses complémentaires est nécessaire

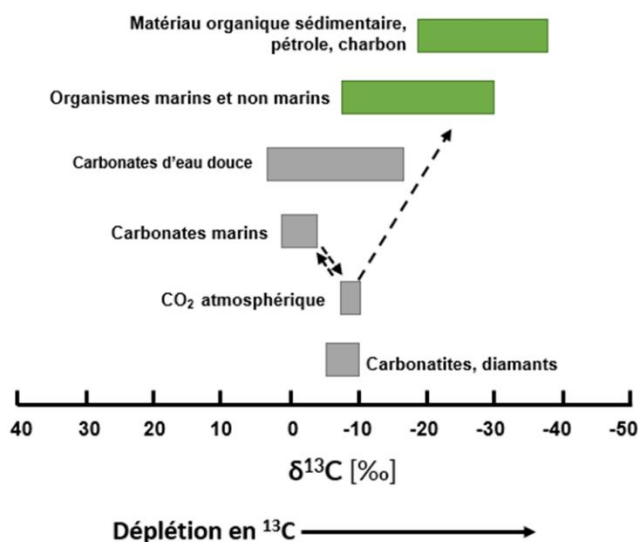


Figure 1-24 : anomalie isotopique en ^{13}C moyenne en fonction des processus à l'œuvre. Les barres vertes indiquent les processus d'origine biotiques. Adaptée de Hand *et al.*, 2017 et de Hoefs, 2018.

pour former un argument fort en faveur de la présence de biosignatures chimiques sur d'autres astres ; 'Life is the hypothesis of last resort' (Neveu *et al.*, 2018; Sagan *et al.*, 1993).

Alors que la caractérisation de la chimie organique passe par l'identification précise des molécules présentes, la spectrométrie de masse est une technique parfaitement adaptée à ces problématiques. Avec le développement sur Terre de la spectrométrie de masse haute résolution, l'identification des composés présents dans un échantillon devient possible avec une très faible incertitude puisque ces instruments sont capables d'effectuer des mesures avec une résolution en masse importante et une grande exactitude en masse. En outre, ces instruments permettent de faire des mesures quantitatives afin d'évaluer la quantité d'une molécule donnée au sein d'un échantillon. Ceci permet d'étudier finement les rapports isotopiques, ainsi que la distribution des molécules en fonction de leur masse. Un instrument capable de déterminer la structure des molécules serait également particulièrement utile, à la fois pour déterminer la nature des molécules détectées, mais également pour l'étude des excès énantiomériques. Cependant, la spectrométrie de masse seule est une technologie peu adaptée à la détermination de la structure des molécules.

Dans ce contexte, la nécessité et l'utilité de nouveaux développements instrumentaux, visant à la conception d'analyseurs en masse haute résolution, apparaît comme prioritaire pour les missions spatiales à venir. Lors de ma thèse, je me suis intéressé à la spectrométrie de masse haute résolution basée sur la technologie Orbitrap, décrite dans le Chapitre 2, ainsi qu'à certaines de ses applications potentielles pour l'exploration spatiale. Mon travail s'inscrit dans deux projets. Le premier est le projet CosmOrbitrap, visant à la conception d'un analyseur en masse spatial

haute résolution basé sur la cellule analytique Orbitrap™, est au cœur des travaux de thèse présentés dans le Chapitre 3 de ce manuscrit. Ces travaux présentent une partie de l'implémentation du mode d'acquisition en ions négatifs, ainsi que l'effet de deux modifications de l'analyseur en masse CosmOrbitrap sur les spectres en masse qui en sont issus. Une étude visant à démontrer les capacités de l'instrument de laboratoire équipé de l'analyseur en masse CosmOrbitrap pour l'analyse de molécules organiques mélangées à des sels représentatifs de la surface d'Europe. Le second projet dans lequel mes travaux de thèse s'inscrivent est le projet OLYMPIA. Il s'agit d'un autre projet de développement d'un instrument de spectrométrie de masse simplifié utilisant une cellule Orbitrap, utilisé avec deux sources d'ionisation différentes. Les travaux présentés dans le Chapitre 4 montrent les premiers résultats obtenus grâce à cet instrument dans deux configurations distinctes.

CHAPITRE 2 SPATIALISATION D'UN SPECTROMETRE DE MASSE HAUTE RESOLUTION DE TYPE ORBITRAP : PROJET COSMORBITRAP

Parmi les différents types de spectromètres de masse à haute résolution disponibles, basés sur différentes technologies, l'Orbitrap™, un piège ionique conçu par A. Makarov et commercialisé par ThermoFisher Scientific depuis 2005, est un candidat idéal pour la spatialisation. Ce chapitre présente une courte revue de l'histoire et du fonctionnement de la cellule Orbitrap commerciale, puis décrit plus précisément le projet de sa spatialisation, le développement CosmOrbitrap.

2.1 LA CELLULE ORBITRAP COMME CANDIDAT A LA SPATIALISATION

2.1.1 Les pièges ioniques, précurseurs de l'Orbitrap

Un piège ionique est un dispositif expérimental qui permet de piéger des particules chargées, à des fins de stockage ou d'analyse. Plusieurs types d'analyseurs en masse sont basés sur des pièges ioniques, comme le Quadrupole Ion Trap (QIT, Paul and Steinwedel, 1953) qui permet le piégeage des ions dans un champ électrique ou les cellules ICR (Sommer *et al.*, 1951) dont le fonctionnement se base sur des mouvements cyclotroniques des ions dans un champ magnétique.

Parmi les pièges ioniques précurseurs d'analyseurs en masse modernes se trouve le piège de Kingdon. Par ce type de piège K. H. Kingdon, en 1923, démontre, qu'il est possible de capturer des ions grâce à un champ électrostatique (Kingdon, 1923). Le dispositif est constitué d'un fil en tungstène rectiligne auquel est appliqué une tension positive, entouré d'une anode cylindrique en molybdène. Les extrémités du cylindre sont fermées par deux disques (Figure 2-1). Les ions chargés positivement présents entre les deux électrodes se déplacent et effectuent des orbites autour de l'électrode centrale si leur vitesse initiale selon l'axe z est supérieure à un certain seuil défini par la différence de potentiel $U(r)$ telle que :

$$U(r) = A \ln(r) + B \quad (Eq. 2 - 1)$$

avec r la distance entre l'électrode centrale et l'ion, A et B des constantes et si l'on considère les deux électrodes comme infiniment longues. Les disques fermant le cylindre forcent les ions à effectuer des mouvements selon l'axe x (Figure 2-1).

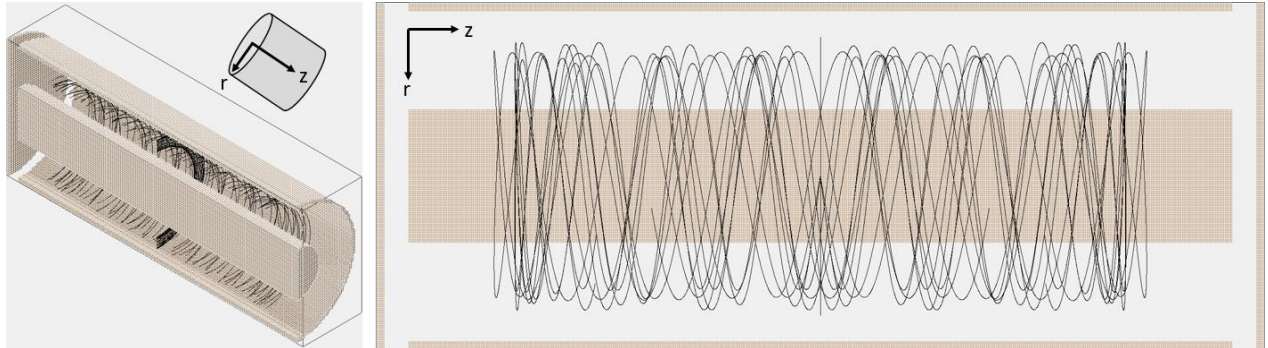


Figure 2-1 : simulation SIMION d'un piège de Kingdon. Les courbes noires correspondent aux déplacements de 8 ions distincts (m/z et énergie cinétique initiale différentes). Le piège est visualisé selon une coupe longitudinale pour une représentation plus claire du dispositif. Un des disques à l'extrémité du piège a été retiré de la représentation de gauche.

Le principe du piège de Kingdon a été repris en 1981 par R. D. Knight pour réaliser un piège ionique utilisable pour une analyse en spectrométrie de masse. Ce dispositif reprend le concept de Kingdon avec une électrode centrale constituée d'un fil, mais les électrodes externes ont été remplacées par deux cônes tronqués (Figure 2-2, Knight, 1981). La différence de potentiel dans un piège d'une telle géométrie est définie telle que :

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

avec r et z les coordonnées cylindriques ($r = 0$ correspond au plan de symétrie de la cellule), A et B des constantes. Dans cette géométrie, le potentiel électrostatique est exprimé selon un terme quadrol logarithmique. Les oscillations des ions le long de l'axe z permettent de les différencier selon leur rapport masse sur charge m/z .

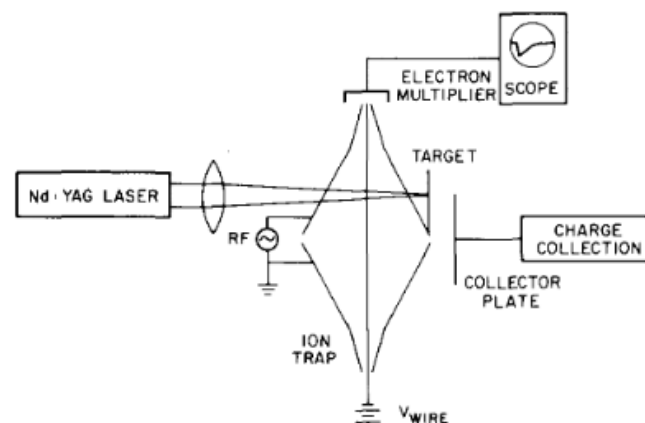


Figure 2-2 : schéma du piège de Knight. Tiré de Knight, 1981

En 1995, P. Oksman a proposé d'utiliser le piège de Kingdon comme analyseur en masse autonome en calculant le rapport masse sur charge m/z à partir de la mesure de la fréquence d'oscillation des ions le long de l'électrode centrale (Figure 2-3, Oksman, 1995). Les simulations ont montré un lien entre la fréquence d'oscillation et les paramètres initiaux de vitesse et de position des ions. Si cette approche n'a permis une détection qu'avec une faible résolution en masse due au champ électrostatique qui n'est pas optimisé pour une telle application (Schmitt-Kopplin and Kanawati, 2019), elle a permis de démontrer l'importance de nombreux paramètres tels que l'énergie cinétique des ions et leur angle d'entrée dans le piège ionique.

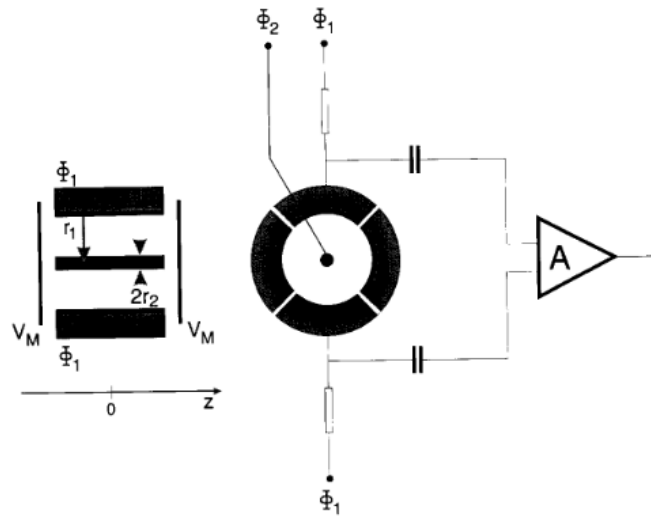


Figure 2-3 : schéma du dispositif proposé comme modèle d'analyseur en masse par Oksman. Tiré de Oksman, 1995.

2.1.2 Fonctionnement de la cellule Orbitrap

Dans les années 1990, A. Makarov a conçu un nouveau type de piège à ions, présenté en 1999. Appelé Orbitrap, ce piège à ions se distingue des dispositifs précédents par sa géométrie. En se basant sur les travaux de Knight, A. Makarov a conçu un champ électrostatique dit quadrolarithmique, dans lequel l'expression de la différence de potentiel est la somme d'un champ quadripolaire et d'un champ logarithmique telle que :

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

avec r et z les coordonnées cylindriques ($z = 0$ correspond au plan de symétrie du champ électrostatique), C une constante, k la courbure du champ et R_m le rayon caractéristique, en deçà duquel les ions sont attirés vers l'électrode centrale par le champ électrique (Makarov, 2000).

A partir de cette équation, il est possible de déduire la forme des électrodes du piège (de symétrie axiale) :

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

avec l'indice 1 pour l'électrode centrale, l'indice 2 pour l'électrode externe, et $R_{1,2}$ le rayon maximum de l'électrode correspondante.

Dans un tel champ électrostatique, les trajectoires stables des ions sont la combinaison d'un mouvement de rotation autour de l'électrode centrale et d'un mouvement de déplacement le long de celle-ci (Figure 2-4). D'après Makarov, 2000, le déplacement des ions de masse m et de charge q dans un système de coordonnées polaires (r, φ, z) est décrit comme il suit :

$$\ddot{r} - r\varphi^2 = -\frac{q}{m} \frac{k}{2} \left[\frac{R_m^2}{r} - r \right] \quad (Eq. 2 - 5a)$$

$$\frac{d}{dr}(r^2\dot{\varphi}) = 0 \quad (Eq. 2 - 5b)$$

$$\ddot{z} = -\frac{q}{m}kz \quad (Eq. 2 - 5c)$$

avec, pour $t = 0$:

$$r(0) = r_0 ; \dot{r}(0) = \dot{r}_0 \quad (Eq. 2 - 6a)$$

$$\varphi(0) = \varphi_0 ; \dot{\varphi}(0) = \dot{\varphi}_0 \quad (Eq. 2 - 6b)$$

$$z(0) = z_0 ; \dot{z}(0) = \dot{z}_0 \quad (Eq. 2 - 6c)$$

Les équations 2-5 indiquent que le rapport masse sur charge noté m/q (exprimé en kg.C⁻¹) des ions en mouvement dans la cellule Orbitrap peut se déduire à partir du seul mouvement le long de l'électrode centrale, et est indépendant de la rotation autour de cette électrode. L'équation 2-5c est la description d'un oscillateur harmonique dont la solution est

$$z(t) = z_0 \cos(\omega t) + \sqrt{\left(\frac{2E_z}{k}\right)} \sin(\omega t) \quad (Eq. 2 - 7)$$

avec E_z l'énergie cinétique des ions selon l'axe z et ω la fréquence des oscillations le long de l'axe de l'électrode centrale (en rad/s) tel que

$$\omega = \sqrt{\frac{q}{m}k} \quad (Eq. 2 - 8)$$

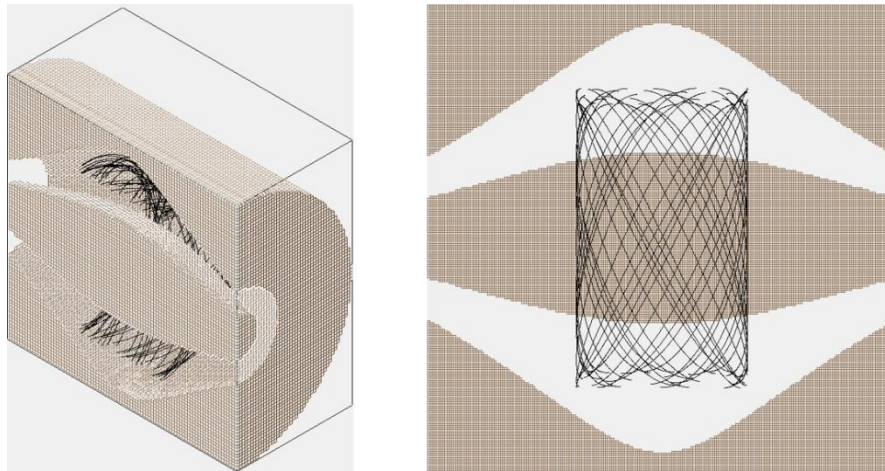


Figure 2-4 : simulation SIMION d'un piège quadro-logarithmique Orbitrap idéal.
 Les courbes noires correspondent aux déplacements de 3 ions distincts (m/z différents).
 Le piège est visualisé selon une coupe longitudinale pour une représentation plus claire du dispositif.

Dans ce modèle de piège ionique, la fréquence d'oscillation des ions le long de l'électrode centrale ne dépend donc que du rapport m/q des ions et est indépendant de l'énergie et de la position initiale des ions. La mesure de cette fréquence permet donc de retrouver le rapport m/q des ions en déplacement dans la cellule et d'utiliser ce piège ionique comme analyseur en masse.

A partir des équations 2-3 et 2-7, un lien entre U et ω se constate : en effet, si la tension dépend de la position des ions selon l'axe z et que la fréquence d'oscillation dépend également de cette position, alors toute variation de U se répercutera sur ω .

A partir de ce modèle théorique, une cellule a été conçue pour permettre la mesure de la fréquence d'intérêt. Dans ce modèle fonctionnel présenté en Figure 2-5, seule l'électrode centrale est mise sous tension pour générer le champ électrostatique et permettre le déplacement des ions. L'électrode externe est divisée en deux demi-électrodes séparées par un matériau isolant en forme d'anneau constitué de quartz. Ces deux demi-électrodes servent d'antennes permettant de

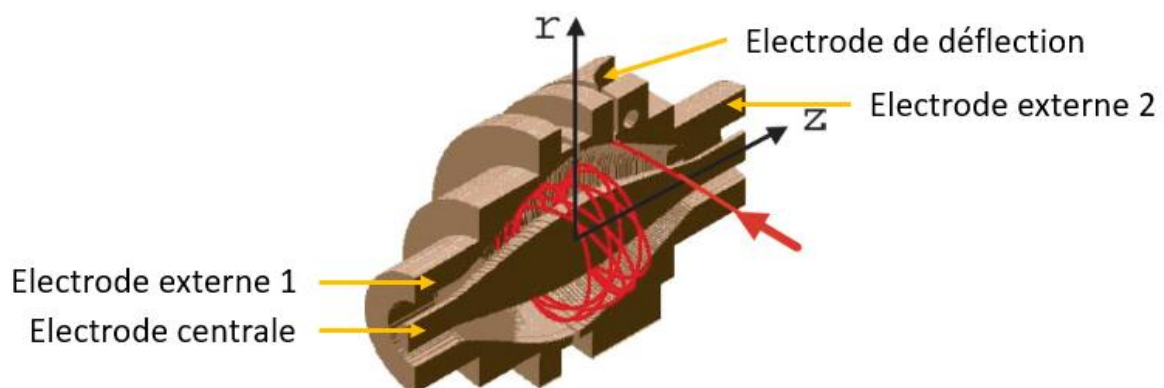


Figure 2-5 : schéma de la cellule Orbitrap. La flèche rouge représente l'injection des ions, le trait rouge leur trajectoire dans la cellule. Adapté de Hu et al., 2005.

mesurer le courant image induit par le déplacement des ions le long de l'axe de l'électrode centrale. Une ouverture mécanique présente dans une des deux demi-électrodes permet l'injection des ions dans la cellule Orbitrap. Comme cette ouverture induit une aberration dans le champ électrostatique, une autre électrode, appelée électrode de déflexion permet à la fois de dévier la trajectoire des ions lors de leur injection pour en faciliter le piégeage et de corriger cette aberration de champ.

Le piégeage des ions dans la cellule n'est possible que grâce à la variation de la tension de l'électrode centrale lors de l'injection, de l'ordre du kV. La transition d'un niveau bas à un niveau haut permet le déplacement des ions à une distance qui évite les collisions avec les électrodes externes et l'électrode centrale. La durée de cette variation de tension doit être très courte pour que le paquet d'ions entrant soit stable et cohérent. De même, comme la

fréquence est liée à la tension de l'électrode centrale, toute variation trop longue pendant la période de mesure aboutira à un glissement de la fréquence d'oscillation d'un ion donné lors de cette variation. La tension de l'électrode de déflexion suit une variation similaire, avec un délai permettant une injection optimale des ions (Figure 2-6).

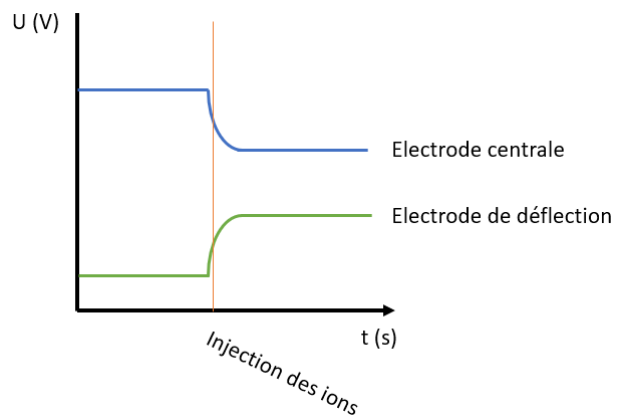


Figure 2-6 : représentation schématique des variations de tension des deux électrodes de la cellule Orbitrap lors de l'injection des ions

Une fois les ions injectés, la mesure du signal s'effectue au niveau des deux électrodes externes. La résolution en masse du spectre final est directement liée à la durée du signal (Perry *et al.*, 2008). Ainsi, pour maximiser cette durée, il faut que le vide au sein de la cellule soit le meilleur possible pour limiter le nombre de collisions qui déstabiliseraient les ions en déplacement et réduiraient donc l'intensité du signal. Ce signal et les traitements associés pour obtenir un spectre en masse sont décrits dans la sous-section 2.1.3.

Le fonctionnement optimal de l'Orbitrap ainsi que ses performances reposent sur la grande précision de sa géométrie, sur le niveau du vide dans la cellule et sur les performances de l'alimentation de l'électrode centrale, qui doit permettre une commutation rapide nécessaire au piégeage des ions tout en étant la plus stable possible durant la mesure pour que la fréquence d'oscillation d'un ion donné soit la plus stable possible.

2.1.3 Généralités sur le signal Orbitrap

Le signal mesuré lors d'une acquisition avec une cellule de type Orbitrap comporte des caractéristiques propres qui définissent les différents traitements nécessaires à son interprétation et les différentes informations que l'on peut en tirer.

2.1.3.1 Présentation du signal

Le signal mesuré est une somme de signaux périodiques, dont les fréquences sont de l'ordre de la centaine de kHz. L'intensité moyenne du signal est décroissante dans le temps (Figure 2-7), traduisant une diminution de la quantité d'ions dans la cellule.

Cette décroissance est dépendante de la pression, plus la pression est élevée, plus la décroissance est rapide (Makarov, 2000). Dans le spectre de $^{56}\text{Fe}^+$ présenté dans cette publication, A. Makarov indique que l'ion en question est détecté pendant plus de 500 ms, pour une analyse de 800 ms.

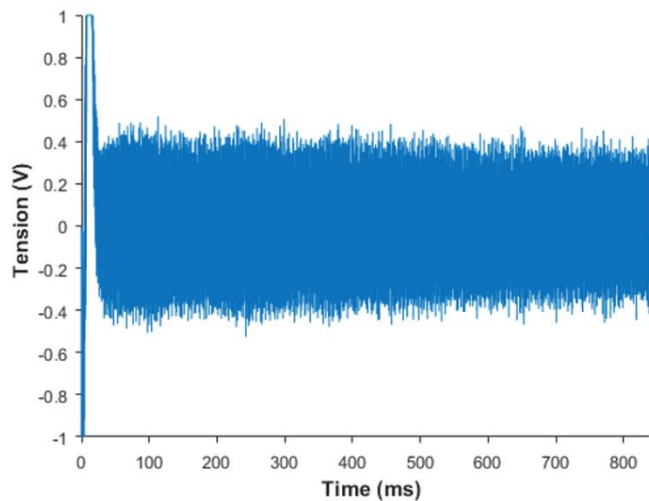


Figure 2-7 : signal mesuré par une cellule Orbitrap. Ce signal spécifique est issu de l'analyse d'un alliage 72% Ag/28% Cu en mode d'ions positifs grâce à l'instrument LAb-CosmOrbitrap décrit à la section 2.3.

La première étape du traitement du signal est l'application d'une transformée de Fourier (FT, pour Fourier Transform). Cette opération mathématique est définie telle que :

$$\mathcal{F}(f) : x \mapsto F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ixt} f(x) dx \quad (\text{Eq. 2 - 9})$$

avec F la transformée de Fourier de la fonction f . En clair, cette opération associe à une fonction, ici le signal temporel, une autre fonction dont la variable peut s'interpréter comme la fréquence. Dans notre cas, l'application d'une transformée de Fourier permet de visualiser le contenu fréquentiel du signal sur une représentation appelée spectre en fréquence, qui associe à chaque fréquence une intensité (Figure 2-8).

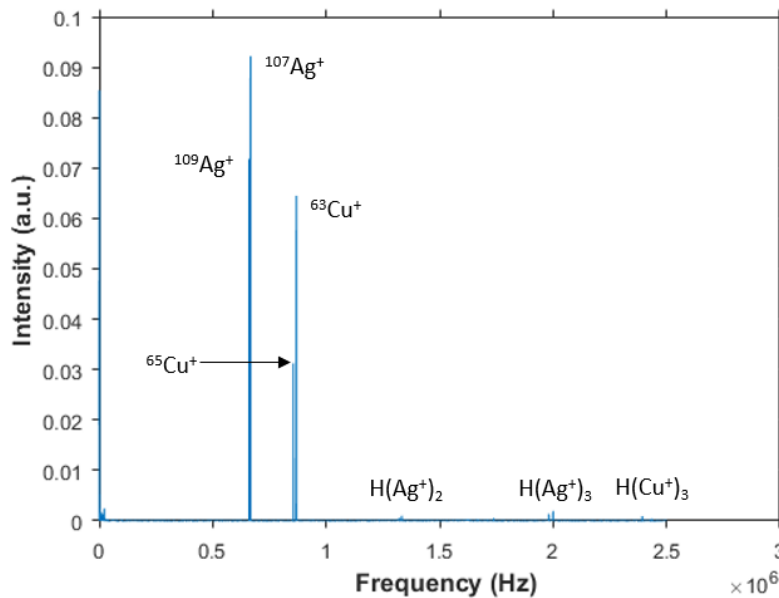


Figure 2-8 : spectre en fréquence issu du signal présenté sur la figure 2-7, issu de l'analyse d'un alliage 72% Ag/28% Cu en mode d'ions positifs grâce à l'instrument LAb-CosmOrbitrap. Les harmoniques liées à l'ion M^+ d'ordre x sont notées $H(M^+)_x$. Les harmoniques d'ordre 2 et 3 des pics de fréquence 0,66 MHz sont visibles aux fréquences 1,3 et 2,0 MHz. Les harmoniques d'ordre 3 des pics de fréquence 0,8 MHz sont visible à la fréquence 2,4 MHz.

La transformée de Fourier ne modifie pas le nombre de points en passant d'une fonction à l'autre. Ainsi, si le signal est mesuré sur un faible nombre de points, lié à une courte durée du signal, les pics visibles sur le spectre associé peuvent être élargis, ce qui aboutit à une résolution à mi-hauteur dégradée. La résolution est proportionnelle au nombre de périodes mesurées pour une fréquence donnée.

La mesure effectuée au niveau de la cellule Orbitrap doit donc être effectuée à haute fréquence et sur une durée suffisamment longue pour obtenir une haute résolution. Comme la durée d'acquisition du signal dépend également du temps de détection des ions dans la cellule, la stabilité des ions dans celle-ci et la capacité du dispositif instrumental à les détecter pendant un temps long deviennent cruciaux pour maximiser la résolution des spectres résultants des mesures.

En plus des fréquences provenant de la mesure de l'oscillation des ions le long de l'électrode centrale de l'Orbitrap, leurs fréquences harmoniques sont présentes dans le signal. Il a été déterminé expérimentalement que les harmoniques d'ordre impair sont plus intenses que celles d'ordre pair. La présence de ces harmoniques est liée au processus de digitalisation du signal analogique (Mathur and O'Connor, 2009).

2.1.3.2 Calibration

Le lien entre la fréquence et le rapport m/z des ions détectés dans une cellule Orbitrap est donné par l'équation 2-8 : $\omega = \sqrt{k/\left(\frac{m}{z}\right)}$. Il existe donc une relation linéaire entre l'inverse du rapport m/z et le carré de la fréquence ω . Ce coefficient, appelé k , est appelé facteur de calibration.

Il peut se calculer de manière expérimentale à partir du spectre en fréquence et de la connaissance *a priori* de l'échantillon étudié : si l'on connaît le rapport m/z d'un des ions présents, dans les cas où l'échantillon est simple ou qu'un calibrant interne a été ajouté, il est possible d'associer la fréquence du pic correspondant à cet ion à sa masse, si l'on suppose que $z = 1$. Ainsi, il est possible de calculer k et de calculer les rapports m/z correspondant aux fréquences des pics du spectre en fréquence pour obtenir un spectre en masse (Figure 2-9).

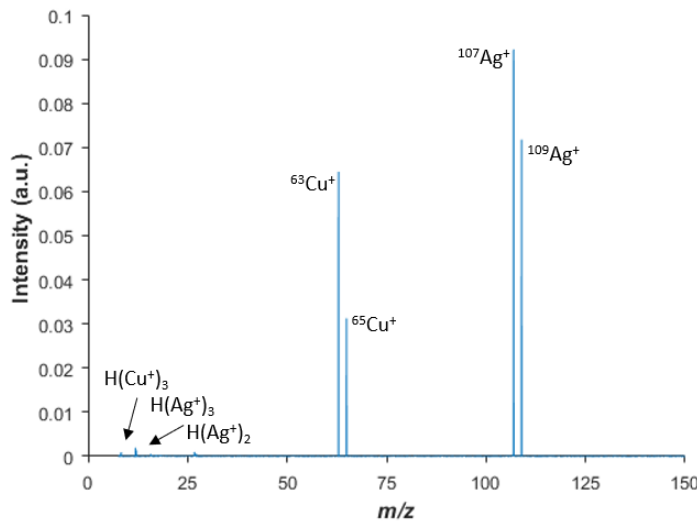


Figure 2-9 : spectre en masse issu du spectre en fréquence présenté sur la figure 2-7, issu de l'analyse d'un alliage 72% Ag/28% Cu en mode d'ions positifs grâce à l'instrument LAb-CosmOrbitrap. La calibration a été effectuée sur le pic de fréquence 666,5 kHz, attribué à la masse de ¹⁰⁷Ag⁺. Les harmoniques liées à l'ion M⁺ d'ordre x sont notées H(M⁺)_x.

Le facteur de calibration k est un facteur qui dépend de la géométrie de la cellule Orbitrap et de la tension appliquée à l'électrode centrale (Makarov *et al.*, 2009) :

$$\omega = \sqrt{\frac{e}{\frac{m}{z}} k} = \sqrt{\frac{e}{\frac{m}{z}} \frac{2U}{R_m^2 \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) - 0,5(R_2^2 - R_1^2)}} \quad (\text{Eq. 2 - 10})$$

Avec e la charge élémentaire ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) et U la tension appliquée à l'électrode centrale. Les autres paramètres sont identiques à ceux définis dans la section 2.1.2.

Si les paramètres expérimentaux de plusieurs mesures sont similaires avec le même instrument, le facteur de calibration k devrait rester le même. Il est donc également possible de calculer ce facteur pour une installation expérimentale donnée à partir d'un échantillon connu pour ensuite l'appliquer à des signaux pour lesquels la première méthode est difficile à appliquer, pour permettre une calibration sans connaissance *a priori* de l'échantillon.

2.1.3.3 Lien entre le facteur de calibration k et la tension de l'électrode centrale

Si le facteur de calibration k est essentiel pour convertir un spectre en fréquence en spectre en masse, il permet également de mesurer les variations de tension de l'électrode centrale. En effet, l'équation 2-11 permet d'établir un lien entre k et U :

$$k = U \frac{2}{R_m^2 \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) - 0,5(R_2^2 - R_1^2)} \quad (Eq. 2 - 11)$$

Ainsi, le facteur k sert d'indicateur de stabilité de la tension entre les acquisitions : pour une même cellule Orbitrap, une variation de k entre deux mesures peut être interprétée comme une variation de U .

Dans le cas où l'on applique la transformée de Fourier non pas sur l'intégralité du signal mesuré mais seulement sur des fractions de même longueurs successives, il est possible de visualiser ainsi la variation de U selon un pas de temps correspondant à la longueur des fractions lors d'une même mesure. Ce lien entre k et U permet d'estimer les variations de U et par extension la stabilité de l'alimentation haute tension de l'électrode centrale pendant une mesure d'une durée de l'ordre d'une seconde. Cette méthode est d'autant plus utile qu'il a été montré que la stabilité de la tension de l'électrode centrale est cruciale pour que la mesure soit la plus précise possible.

2.1.3.4 Méthode de visualisation du contenu fréquentiel en fonction du temps

L'application de la transformée de Fourier sur plusieurs fractions successives du signal est une méthode utilisée pour visualiser le contenu fréquentiel du signal sur une portion de temps donnée. Cette technique permet d'estimer la stabilité des ions dans la cellule : un ion dont l'intensité du pic correspondant sur le spectre en masse décroît rapidement, est moins stable qu'un autre ion dont l'intensité du pic correspondant décroît plus lentement (Figure 2-10).

Ceci permet d'évaluer d'éventuelles différences de stabilité des ions en fonction de paramètres tels que le rapport m/z , la pression ou la section efficace de collision. Dans l'exemple

montré sur la Figure 2-10, on peut constater que les différents ions détectés sont présents sur l'intégralité du signal. Cependant, le SNR des isotopes de l'Argent décroît plus rapidement que celui des isotopes du Cuivre. En clair, les isotopes du cuivre sont plus stables dans la cellule Orbitrap que les isotopes d'argent au cours du temps.

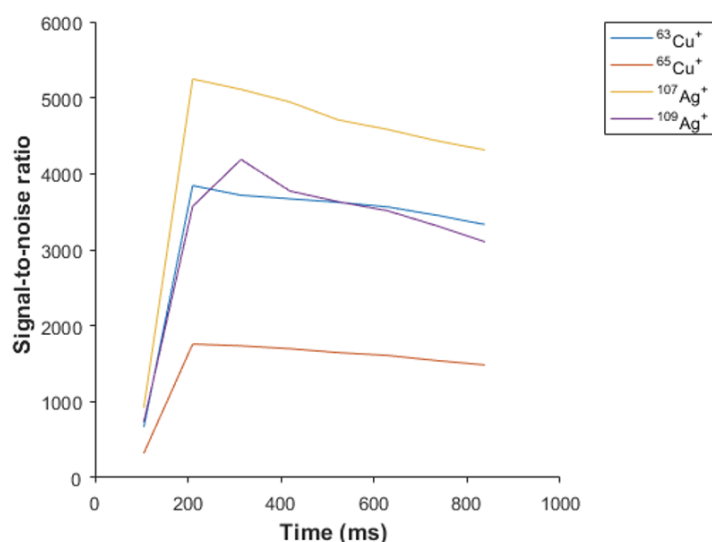


Figure 2-10 : rapport signal sur bruit des pics attribués aux ions $^{63}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{107}\text{Ag}^+$ et $^{109}\text{Ag}^+$ du spectre présenté sur la figure 2-9 en fonction du temps. Le signal initial a été découpé en 8 parties de même dimension et calibrées sur le pic de fréquence 666,5 kHz, attribué à la masse de $^{107}\text{Ag}^+$.

2.1.4 Utilisations commerciales de la cellule Orbitrap

Le premier instrument incluant la cellule Orbitrap a été commercialisé en 2005 par la société ThermoFisher Scientific. Dans cet instrument appelé LTQ (*Linear Trap Quadrupole*)-Orbitrap, la cellule Orbitrap n'est pas utilisée seule mais couplée à d'autres dispositifs (Figure 2-11) (Hu *et al.*, 2005; Makarov *et al.*, 2006).

Dans cette conception instrumentale, on peut distinguer tout d'abord une source d'ions par électrospray ; cette méthode d'ionisation n'étant pas développée dans ce manuscrit, voir Gañán-Calvo *et al.*, 2018 et Ho *et al.*, 2003 pour une revue détaillée. Les ions ainsi produits sont sélectionnés selon une gamme de m/z donnée par le LTQ pour ne conserver que ceux d'intérêt. Ils sont ensuite transmis dans un quadropôle dont l'axe central possède une forme de C, appelé C-trap. Ce dispositif est central dans le fonctionnement de l'instrument. Il permet de réduire l'énergie des ions par collision avec des molécules d'azote. Ces collisions sont maîtrisées pour ne pas générer de fragmentation des ions. Une fois les ions stockés dans le C-trap, une tension est appliquée aux électrodes du dispositif pour créer un paquet d'ions qui est ensuite injecté dans la

cellule Orbitrap en un temps très court grâce à une optique ionique qui accélère les ions jusqu'à ce qu'ils aient une énergie cinétique élevée (de l'ordre de 10^3 eV). Différents étages de pompage différentiel permettent de créer le vide nécessaire au fonctionnement de la cellule (de l'ordre de 10^{-9} mbar). L'analyse en masse est ensuite effectuée par la cellule Orbitrap. Les paramètres clés pour le bon fonctionnement de cet instrument sont le temps très court de l'injection des ions et le contrôle de l'énergie cinétique des ions (Makarov *et al.*, 2006; Perry *et al.*, 2008).

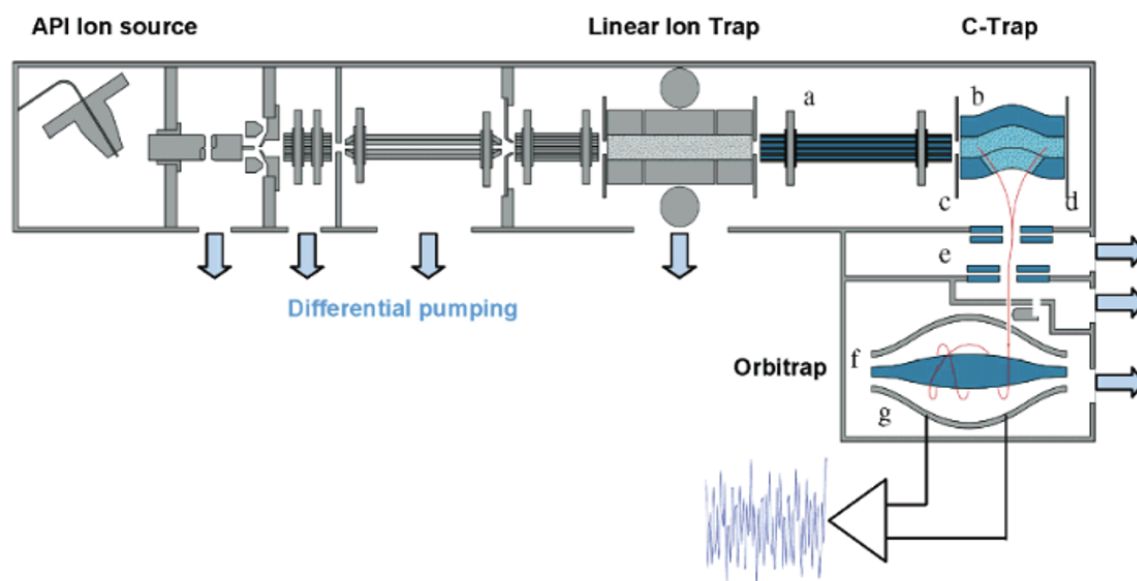


Figure 2-11 : schéma de l'instrument LTQ-Orbitrap. (a) Octapôle de transfert, (b) C-trap, (c) Electrode d'entrée, (d) Electrode de piégeage, (e) Optique ionique, (f) Electrode centrale l'Orbitrap, (g) Electrode externe de l'Orbitrap. Les flèches indiquent les interfaces avec le système de pompage. Tiré de Makarov *et al.* 2006.

Cette configuration instrumentale a permis d'obtenir une résolution en masse de 60000 pour un rapport masse sur charge m/z de 400 (Perry *et al.*, 2008). Une optimisation de cet instrument, notamment grâce à une nouvelle version de cellule Orbitrap™ permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 10^6 pour le m/z 400 (Denisov *et al.*, 2012). Cette optimisation se fait également par une méthode de traitement du signal dite eFT (pour enhanced Fourier Transform), qui permet une multiplication de la résolution en masse par un facteur 1,4 à 2. Cette méthode nécessite l'utilisation du C-trap pour avoir une injection des ions maîtrisée et donc un temps t_0 marquant le début du signal indépendant du rapport masse sur charge des ions présents (Lange *et al.*, 2014). Tous les instruments commerciaux incluant une cellule Orbitrap™ possèdent un écart à la masse exacte inférieur à 1 ppm grâce à l'utilisation du C-trap (Olsen *et al.*, 2005).

La gamme d'instruments commerciaux de type Orbitrap™ s'est diversifiée, incluant de nombreux types de source d'ions différents, permettant ainsi des usages variés. Grâce à sa haute résolution et sa capacité d'effectuer des analyses sur une grande gamme de m/z , la technologie

Orbitrap™ s'est imposée dans les domaines de la protéomique (Scigelova and Makarov, 2006), de la métabolomique (Stettin *et al.*, 2020), ainsi que pour l'analyse de composés complexes tels que les pétroles (Pomerantz *et al.*, 2011).

2.1.5 Avantages de la cellule Orbitrap pour sa spatialisation

La conception d'un instrument spatial nécessite de prendre en compte des paramètres différents de ceux de la conception d'un instrument de laboratoire. En effet, il existe de nombreux paramètres limitants lors de l'intégration d'un instrument dans une sonde ou un atterrisseur destiné à l'exploration spatiale. Parmi ceux-là, nous pouvons notamment citer la masse et le volume du dispositif, ainsi que la puissance électrique disponible pour son fonctionnement et le volume de données à transmettre.

La cellule Orbitrap telle qu'utilisée dans les instruments de laboratoire possède des caractéristiques qui permettent d'envisager sa spatialisation. Tout d'abord, sa taille (environ 7 x 4 x 4 cm) et sa masse (environ 250 g) donnent à ce piège ionique le potentiel d'être inclus dans un instrument spatial. Si les tensions électriques appliquées aux électrodes de l'Orbitrap sont grandes (de l'ordre de 10^3 V pour l'électrode centrale), l'intensité du courant est très faible durant l'acquisition du signal, ce qui permet à cet analyseur en masse de fonctionner avec une puissance électrique faible. Il est également à noter que la cellule Orbitrap peut fonctionner dans une grande gamme de température (de -60 à 60 °C) sans impact significatif sur les résultats obtenus.

En outre, la simplicité de fonctionnement de la cellule Orbitrap permet de concevoir des spectromètres de masse simples, sans inclure les différents éléments constitutifs des instruments de laboratoire qui servent à optimiser les performances instrumentales. Il sera démontré dans le Chapitre 3, qu'une conception simplifiée permet d'effectuer des mesures avec des performances équivalentes au LTQ-Orbitrap-XL commercial.

Comme la mesure effectuée est un signal périodique, elle peut être traitée par transformée de Fourier (FT, pour Fourier Transform). Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des spectres avec une résolution en masse qui dépend de la durée de la mesure, contrairement à certains types d'instruments ne fonctionnant pas par FT comme les analyseurs en masse par temps de vol, dont la résolution dépend de la distance parcourue par l'ion durant la mesure. Ceci permet de concevoir des systèmes de pré-traitement à bord de l'engin spatial pour optimiser la quantité de données transmises sans perte d'information.

2.2 DEVELOPPEMENT DU COSMORBITRAP ET SES PROJETS DE SPATIALISATION

2.2.1 Projet CosmOrbitrap

Le projet de spatialisation de l'analyseur Orbitrap, appelé CosmOrbitrap, est un projet lancé en 2009 et porté par un consortium incluant 6 laboratoires : le Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E, Orléans, France), qui dirige ce développement, le Laboratoire Atmosphères Milieux et Observations Spatiales (LATMOS, Guyancourt, France), le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Créteil, France), l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG, Grenoble, France), le Laboratoire de physique des 2 infinis – Irène Joliot-Curie (IJCLab, Orsay, France, anciennement le Centre des Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière) et, depuis 2018, le J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry (J.H. Inst., Prague, République Tchèque). Ce projet, actuellement en phase de recherche et développement, s'effectue en étroite collaboration avec A. Makarov et ThermoFisher Scientific. Il est principalement financé par le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), et a obtenu des soutiens financiers de la région Centre – Val de Loire, des Labex Exploration Spatiale des Environnements Planétaires (ESEP) et VOLatiles – Terre, Atmosphère et Interactions – Ressources et Environnement (VOLTAIRE). Ce consortium, composé d'un comité scientifique présidé par C. Briois (LPC2E) et d'un comité technique dirigé par F. Colin (LPC2E), s'appuie sur les moyens matériels et humains des différents laboratoires membres pour mener à bien le développement d'un analyseur en masse spatial basé sur la technologie Orbitrap™.

Pour la réalisation de ce projet, les éléments constitutifs du CosmOrbitrap ont été définis et sont indiqués sur la Figure 2-12. Il s'agit de la cellule Orbitrap qualifiée spatial avec son système de maintien mécanique, de l'alimentation haute tension pulsée et à haute stabilité, du pré-amplificateur, de la chaîne d'acquisition des données (Briois *et al.*, 2016a).

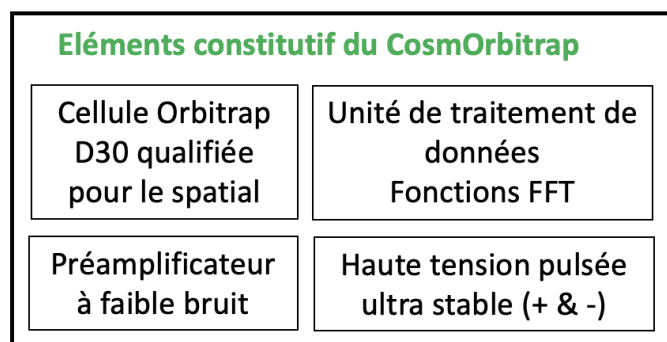


Figure 2-12 : éléments constitutifs de l'analyseur en masse CosmOrbitrap.

En termes de performances, l'analyseur en masse CosmOrbitrap avait pour objectif initial une résolution en masse de 50000 à la masse du Fer 56, avec une pression au niveau de la cellule de l'ordre de 10^{-9} mbar. Les résultats préliminaires très encourageants ont rapidement confirmé qu'il est possible d'obtenir une résolution de plus de 100000 à la masse 56. Il est à noter que l'analyseur en masse CosmOrbitrap n'inclut pas le C-trap, central dans l'optimisation de la résolution en masse des instruments commerciaux ; dans cette configuration, obtenir des performances analytiques proches de celle des instruments commercialisés par ThermoFisher Scientific représente un réel challenge plus ou moins accru selon la nature du matériau que l'on cherche à étudier et la configuration d'ionisation choisie.

2.2.2 Les projets actuels d'instruments complets de spectrométrie de masse intégrant le CosmOrbitrap

A ce jour, plusieurs projets d'instruments sont en cours de développement en partenariat avec le consortium CosmOrbitrap. Parmi eux, trois sont basés sur un couplage entre une source d'ionisation par désorption/ablation laser développée par le *Goddard Space Flight Center* (GSFC) et l'Université du Maryland, et l'analyseur en masse CosmOrbitrap, développée par le consortium. Ces instruments s'appellent CORALS (pour *Characterization of Ocean Realms And Life Signatures*, PI : R. Arevalo) et CRATER (pour *Characterization of Regolith And Trace Economic Resources for lunar surface exploration*, PI : R. Arevalo) et AROMA (pour *Advanced Resolution Organic Molecular Analyzer*, PI : A. Southard). Les sources d'ionisation de ces instruments sont dérivées des développements effectués pour le laser de l'instrument Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) présent à bord du rover martien R. Franklin de la mission ESA-Roscosmos/ExoMars.

2.2.2.1 Versions compactes : les instruments CORALS et CRATER

Le projet CORALS s'inscrit dans le programme NASA-ROSES (*Research Opportunities in Space and Earth Sciences*)/ICEE-2 (*Instruments Concepts for Europa Exploration*). Conçu pour faire partie de la charge utile d'un éventuel atterrisseur à destination d'Europe, il a plusieurs objectifs : l'imagerie chimique des résidus océaniques, des dépôts de sels et des produits radiolytiques, la mesure des composés organiques et des indicateurs minéralogiques inorganiques présents en traces, la détermination des schémas d'abondances et des rapports isotopiques avec une grande précision et la détection sans ambiguïté des interférences isobariques et des isotopologues. Un prototype est en cours de développement, qui inclura à terme l'analyseur CosmOrbitrap fourni

par le consortium (Willhite *et al.*, 2021, Figure 2-13). Cet instrument est un couplage direct grâce à une optique ionique d'interface adaptée entre la source d'ionisation par désorption/ablation laser et l'analyseur en masse CosmOrbitrap.

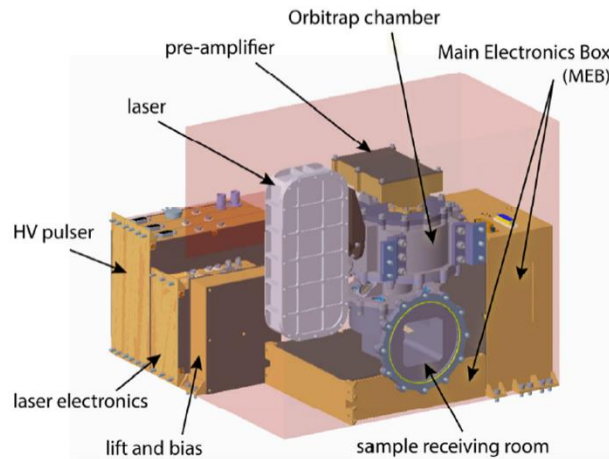


Figure 2-13 : modèle mécanique de l'instrument CORALS. Tiré de Willhite *et al.*, 2021.

L'instrument CRATER, quant à lui, s'inscrit dans le programme NASA-ROSES/DALI (*Development and Advancement of Lunar Instrumentation*). Il vise à permettre la caractérisation des éléments minéralogiques et élémentaires d'un échantillon géologique lunaire lors d'analyses *in situ*, ainsi que des ressources économiquement viables. En outre, il peut également être utilisé pour la caractérisation de la distribution, de l'abondance et de la diversité des composés organiques lunaires, notamment dans le cadre d'études astrobiologiques. Le design final est en cours de conception, mais une première ébauche est montrée en Figure 2-14. Cet instrument est

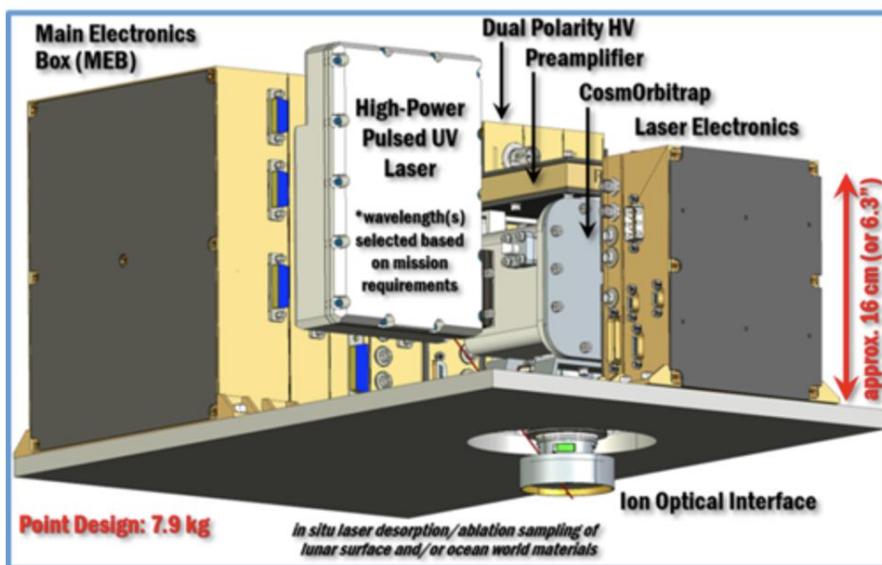


Figure 2-14 : modèle mécanique de l'instrument CRATER (crédit image : Univ. du Maryland/R. Arevalo)

aussi un couplage direct grâce à la même optique ionique d'interface entre la source d'ionisation par désorption/ablation laser et l'analyseur CosmOrbitrap fourni par le consortium.

Ces deux projets instrumentaux ont pour point commun une source d'ionisation similaire et l'analyseur en masse CosmOrbitrap ; leur différence réside essentiellement dans la méthode d'ionisation, CORALS utilisant un laser pulsé de longueur d'onde 266 nm, tandis que CRATER utilise un laser pulsé de longueur d'onde $\lambda = 213$ nm. Cette différence permet d'adapter chaque instrument aux échantillons rencontrés dans leur contexte donné.

2.2.2.2 Version multimodes : l'instrument AROMA

Le projet AROMA s'inscrit dans deux programmes NASA-ROSES, en premier lieu le programme PICASSO (*Planetary Instruments Concepts for the Advancement of Solar System Observation*) remporté en 2015, puis le programme MatISSE (*Maturation of Instruments for Solar System Exploration*), remporté en 2020. L'instrument AROMA se distingue des deux instruments précédents par sa complexité. Il s'agit d'un instrument imitant l'architecture du LTQ-Orbitrap-XL commercial, en remplaçant cependant le C-trap et le LTQ par un piège à ions linéaire pour en réduire significativement la masse, le volume et la puissance électrique nécessaire à son fonctionnement. Ce piège à ions est dérivé de l'analyseur en masse de l'instrument MOMA, déjà qualifié pour des applications spatiales. Il permet d'effectuer d'isoler certains ions et d'effectuer des analyses de spectrométrie de masse en tandem. Cette technique, visant à fragmenter un ion isolé au préalable pour dégager le schéma de fragmentation, permet d'identifier précisément les molécules présentes dans un échantillon et de distinguer les espèces isomères. En outre, le piège à ions linéaire permet d'utiliser deux sources d'ionisation différentes, une source par impact électronique, continue, et une source par désorption/ablation laser, pulsée. L'utilisation de ces deux sources permet d'étudier de nombreux types d'échantillons, rendant l'instrument particulièrement polyvalent. L'analyseur en masse de l'instrument AROMA est le CosmOrbitrap, fourni par le consortium, comme pour les deux instruments précédents. Cet instrument complet, issu d'un partenariat entre les équipes de l'Université du Maryland, du GFSC et du consortium CosmOrbitrap, est dédié à la détection et la caractérisation *in situ* de biosignatures sur des mondes océans comme Europe et Encelade, ainsi que sur des petits corps tels que Cérès (Southard *et al.*, 2022).

2.3 DESCRIPTION DE L'INSTRUMENT LAB-COSMORBITRAP INTEGRANT LE PROTOTYPE COSMORBITRAP

Afin d'évaluer les capacités instrumentales du prototype de l'analyseur en masse CosmOrbitrap, depuis 2010 un instrument complet de spectrométrie de masse de laboratoire a été assemblé au sein du LPC2E. Ce dispositif est à la fois utilisé pour les qualifications instrumentales nécessaires au développement du projet de spatialisation du CosmOrbitrap et pour des études scientifiques montrant l'intérêt et les capacités de cet analyseur en masse. Il est en constante évolution, car les différents modules constituant le développement CosmOrbitrap peuvent être démonté pour être testé ou remplacé par une version améliorée. Comme le présente le schéma de la Figure 2-15, la source d'ionisation choisie est une source d'ionisation par désorption/ablation laser commerciale (abrégée en LAb), une optique ionique constituée de lentilles focalise le signal vers l'entrée de l'analyseur/détecteur en masse de type Orbitrap. L'instrument de test du prototype CosmOrbitrap est donc un spectromètre de masse par ablation laser (LIMS, pour *Laser ablation Ionization Mass Spectrometer*). Il a été baptisé LAb-CosmOrbitrap.

Le LAb-CosmOrbitrap est très simplifié par rapport à un instrument Orbitrap commercial ; le point le plus notable est l'absence de C-trap, centrale dans le fonctionnement des instruments de laboratoire. Si le retrait de cet élément nécessite de trouver des solutions pour pouvoir introduire un faisceau d'ions court et focalisé dans la cellule Orbitrap, il permet de concevoir un instrument simple et compact. Pour l'instrument LAb-CosmOrbitrap, l'utilisation d'un laser pulsé permet de générer un faisceau d'ions court.

L'échantillon utilisé pour l'analyse se trouve sur une canne introduite dans la chambre à vide d'ionisation, dont la pression est maintenue à 10^{-7} mbar. La méthode de préparation des échantillons est décrite dans la section 2.3.3. L'ionisation de l'échantillon est provoquée par un laser pulsé UV de longueur d'onde $\lambda = 266$ nm. À l'extérieur de l'enceinte à vide, un banc optique constitué de jeux de lentilles et de miroirs oriente et focalise le faisceau laser à la surface de l'échantillon. La partie concernant l'ionisation est l'objet de la section 2.3.1. Les ions créés par l'interaction laser-matière sont accélérés et focalisés dans la cellule Orbitrap par une optique ionique composée de 6 lentilles. La cellule est située dans une seconde chambre à vide maintenue à 10^{-9} mbar. Lors de l'injection des ions, l'alimentation haute tension des électrodes centrale et de déflexion est commutée pour permettre le piégeage des ions et leur analyse. Le signal mesuré est préamplifié avant d'être transmis à la chaîne d'acquisition. Cette dernière partie concernant l'analyseur en masse est abordée dans la section 2.3.2.

L'instrument LAb-CosmOrbitrap inclut des éléments commerciaux, qui ne font pas l'objet du développement spatial CosmOrbitrap porté par le consortium, tels que le laser, l'optique ionique, les pompes, le système d'échantillonnage, qui pour un développement spatial sont eux pris en charge par des collaborateurs. Les éléments, qui constituent l'analyseur en masse CosmOrbitrap, sont représentés en vert sur la Figure 2-15. Il s'agit de la cellule Orbitrap consolidée pour qualification spatiale ainsi que son système de maintien mécanique, ainsi que l'électronique permettant de faire fonctionner l'analyseur à savoir son pré-amplificateur, l'alimentation haute tension de l'électrode centrale de la cellule et le système d'acquisition du signal. Une partie de ma thèse a été consacrée à la caractérisation des performances du LAb-CosmOrbitrap utilisant diverses versions des éléments du CosmOrbitrap.

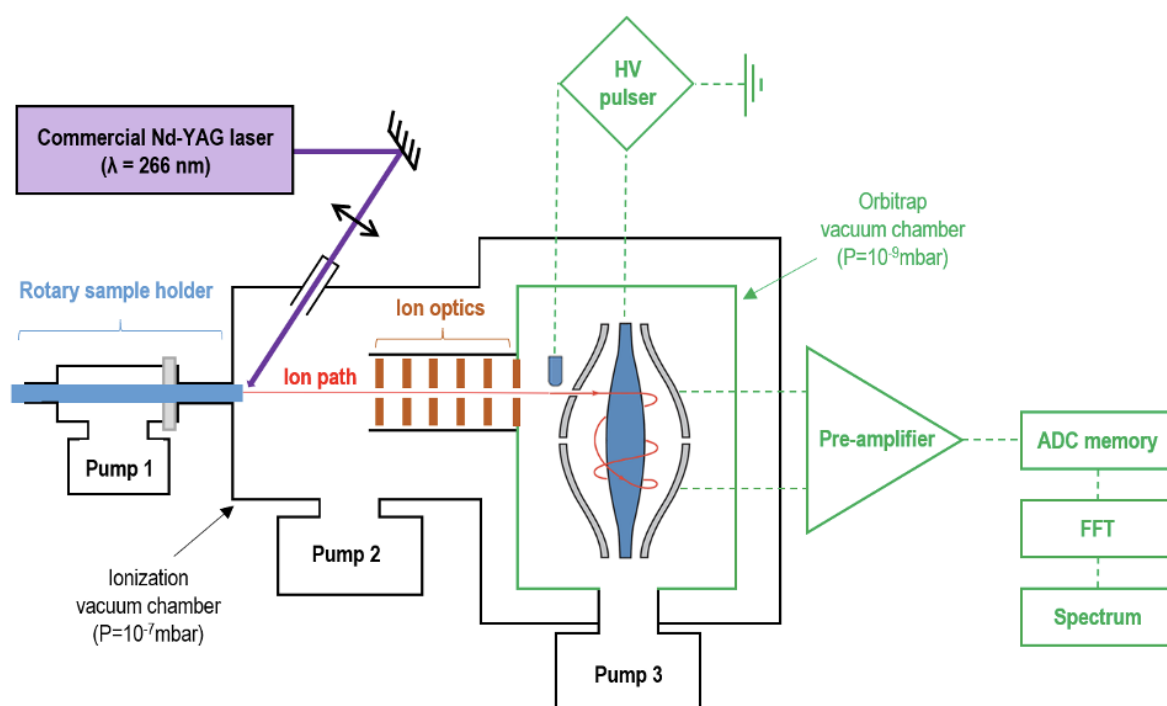


Figure 2-15 : Schéma de fonctionnement du LAb-CosmOrbitrap. Les parties en vert sont les éléments du CosmOrbitrap en cours de développement, les autres éléments sont commerciaux. Tiré de Cherville et al., soumis.

2.3.1 Système d'ionisation par ablation/désorption laser

La source d'ionisation du laser-CosmOrbitrap est un laser pulsé Nd-YAG (pour Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet) Quantel Q-Smart 450 fonctionnant à la quatrième harmonique (longueur d'onde $\lambda = 266$ nm, impulsion de 4 ns, fréquence de fonctionnement de 10 Hz). L'énergie de ce laser est de 60 mJ par impulsion à la sortie du dispositif. Pour pouvoir travailler avec des niveaux d'énergie plus bas, un de mes premiers objectifs de thèse a été

d'adapter le banc optique existant pour réduire l'énergie finale de l'impulsion issue de ce laser, ainsi que l'orienter et la focaliser à la surface de l'échantillon (Figure 2-16).

Le faisceau laser est d'abord échantillonné grâce à une lame séparatrice BSF10-UV (Thorlabs), positionnée de manière à ce qu'environ 1% de l'énergie soit reflétée vers un miroir, et que le reste soit envoyé dans un piège de lumière. La portion de faisceau échantillonnée est ensuite mise dans l'alignement du porte-échantillon grâce à trois miroirs UV (modèle NB-1-K04, Thorlabs). Un polariseur situé sur le chemin optique permet de moduler l'énergie laser, entre un maximum situé aux alentours de 300 μJ et un minimum inférieur à 1 μJ . Une seconde lame séparatrice 50:50 BSW20 (Thorlabs) permet de refléter un faisceau portant la moitié de l'énergie laser vers un joule-mètre Ophir PE9-SH pour contrôler l'énergie du faisceau d'ionisation durant les expériences. L'autre partie du faisceau sortant par cette lame séparatrice est ensuite focalisée à la surface du porte-échantillon grâce à une lentille LA4579 (Thorlabs). Un obturateur mécanique est présent sur le chemin optique pour ne permettre le passage que d'un seul tir laser (pulsé à 10 Hz) pendant la durée de l'acquisition, comme illustré sur la Figure 2-18. Un hublot constitué de MgF_2 , transparent à la longueur d'onde du laser, permet de séparer l'optique de la chambre d'ionisation. La longueur d'onde de ce système d'ionisation a été choisie car une grande variété de composés organiques non volatils, incluant des macromolécules aromatiques, et la plupart des matériaux géologiques comme les silicates et les oxydes ont une forte absorbance à 266 nm, ce qui permet une ionisation efficace de la majorité des échantillons rencontrés lors de missions d'exploration spatiale (Arevalo Jr. *et al.*, 2018). C'est également la longueur d'onde de laser qui a été choisie pour le laser de l'instrument MOMA destiné à l'analyse des composés organiques volatils et réfractaires présents à la surface de Mars grâce à un instrument constitué d'un système de chromatographie en phase gazeuse, d'une source d'ionisation par désorption laser et d'un analyseur en masse de type *Linear Ion Trap* (Goesmann *et al.*, 2017). Cette longueur d'onde laser

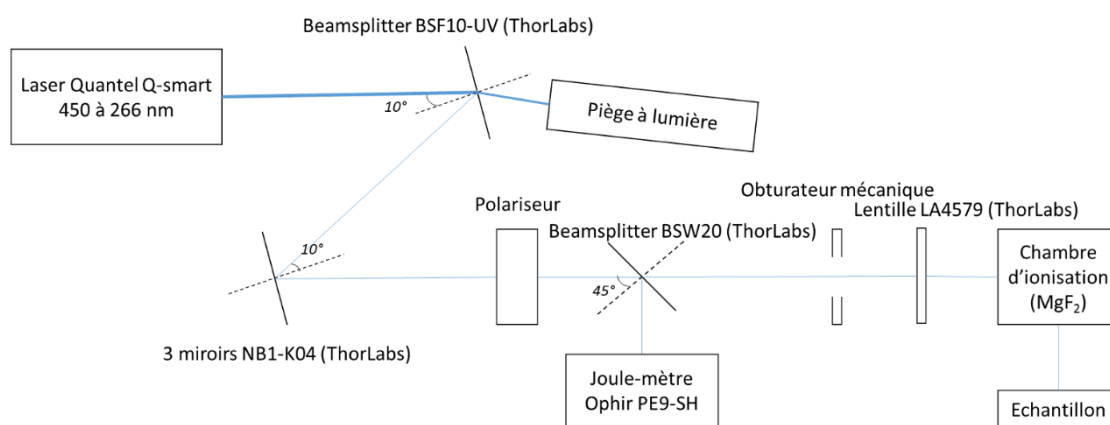


Figure 2-16 : schéma du banc optique du Lab-CosmOrbitrap. Le chemin du laser est symbolisé par le tracé bleu.

est également celle choisie pour l'instrument CORALS mentionné dans la sous-section 2.2.2.1 (Willhite *et al.*, 2021).

2.3.2 Injection des ions dans la cellule Orbitrap et acquisition du signal

Les ions créés par l'interaction entre l'impulsion laser et l'échantillon sont accélérés et focalisés dans la cellule Orbitrap. Dans ce but, le porte-échantillon est mis sous tension, à 1,1 kV pour une analyse en mode positif, la valeur opposée pour une analyse en mode négatif. Ceci permet de repousser les ions de la polarité choisie, mais apporte une limite au système : si l'échantillon est trop épais et/ou trop isolant, les ions peuvent ne pas être collectés efficacement par le système. Ces ions sont collectés par un ensemble de 6 lentilles d'Einzell composant une optique ionique permettant également la focalisation de ceux-ci. La dernière lentille est conçue pour décaler le faisceau d'ions pour éviter l'introduction d'espèces neutres dans l'Orbitrap (Figure 2-17).

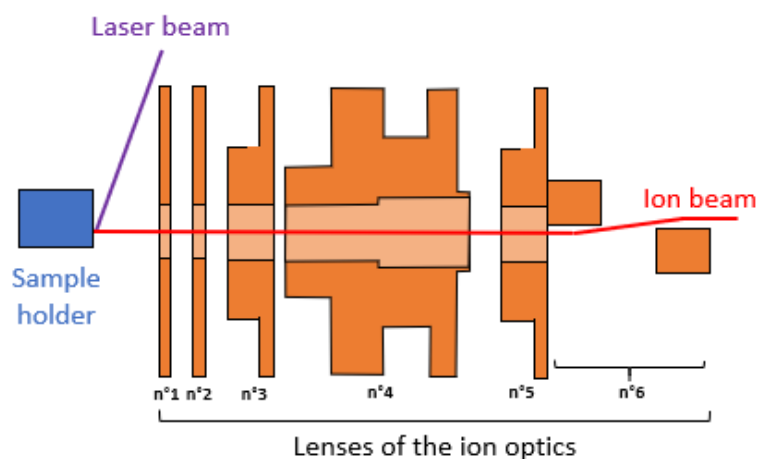


Figure 2-17 : schéma de l'optique ionique du LAB-CosmOrbitrap

La commutation des alimentations haute tension est déclenchée lors de l'injection des ions. Deux types d'alimentations haute tension ont été utilisées lors de ma thèse : une première alimentation purement commerciale, fournie par ThermoFisher Scientific, a été utilisée pour les premières séries d'expériences en tant que référence, tandis qu'une deuxième développée pour les applications spatiales par la société EREMS a été utilisée pour la deuxième partie de ma thèse. Cette seconde alimentation a été qualifiée lors d'une revue du CNES en 2019 au niveau TRL5. La cellule Orbitrap utilisée, ainsi que son système de maintien mécanique, sont également testés pour les qualifications TRL. À ce jour, ils ont réussi les tests de qualification aux chocs et vibrations, les tests thermiques sont en cours de réalisation. Le préamplificateur qui est relié aux électrodes

externes de la cellule Orbitrap est un module développé au sein du LPC2E qui a également été qualifié TRL5 dans sa version utilisée lors de ma thèse. Enfin, le système d'acquisition utilisé a été développé par la société Alyxan. Une carte d'acquisition développée spécialement pour le CosmOrbitrap par le LATMOS est en cours d'intégration sur l'instrument LAb-CosmOrbitrap mais n'a pas été utilisé pour mes travaux de thèse.

Ces différents systèmes sont pilotés par un contrôleur CompactRIO (National Instruments) et un logiciel LabVIEW développé par l'équipe du LPC2E. Ce logiciel permet d'envoyer les différents signaux nécessaires au déclenchement du laser, de l'obturateur mécanique, de la commutation des alimentations haute tension et de la carte d'acquisition avec les délais nécessaires au bon fonctionnement de l'ensemble. Ces délais peuvent être adaptés en fonction de l'échantillon. En effet, si l'énergie cinétique des ions créés est contrôlée par les différents éléments de l'optique ionique, la vitesse de déplacement de ces ions peut varier par effet temps de vol. Les ions avec le rapport m/z le plus élevé seront plus lents que ceux avec un rapport m/z plus petit. Ainsi, il est possible d'utiliser ces délais entre les signaux pour décaler la commutation et optimiser le piégeage d'ions plus lourds. La séquence de fonctionnement des différents éléments du LAb-CosmOrbitrap issue de ces signaux est résumée sur la Figure 2-18.

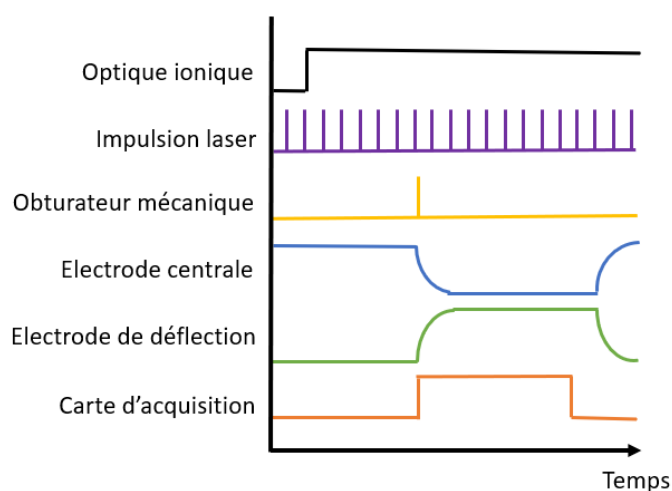


Figure 2-18 : représentation de la séquence de fonctionnement du LAb-CosmOrbitrap. Cette séquence dure environ une seconde au total. Le niveau haut des signaux correspond à un signal ON, le niveau bas à un signal OFF.

La carte d'acquisition utilisée permet une mesure avec une fréquence d'échantillonnage de 5 MHz sur 2^{22} points, pour une longueur de signal de 838,8608 ms, ce qui est conforme aux exigences pour une mesure à haute résolution, comme rappelé dans la section 2.1.3.

Pour effectuer les mesures en mode d'ions positifs, il faut que les polarités des alimentations utilisées pour l'optique ionique soient adaptées, positive pour le porte échantillon,

positive pour l'électrode de déflexion et négative pour l'électrode centrale de l'Orbitrap. L'électrode de déflexion permet l'injection des ions selon un angle adapté et le champ électrostatique généré par l'électrode centrale permet le piégeage et le déplacement des ions dans la cellule. Pour effectuer les mesures en mode d'ions négatifs, la polarité de toutes les alimentations doit être inversée pour que les différents éléments aient les mêmes effets. Il n'est donc pas possible d'analyser le même paquet d'ions dans les deux modes d'ionisation, mais il est possible d'effectuer des mesures successives sur le même échantillon pour les deux modes.

2.3.3 Préparation des échantillons

Le banc LAB-CosmOrbitrap utilise des porte-échantillons cylindriques de 7 mm de diamètre. La surface plane du porte-échantillon est soit en Aluminium, soit recouverte par une feuille d'Indium métallique de 1 mm d'épaisseur (provenance Goodfellow, 99.999% de pureté). Avant toute préparation d'échantillons, les porte-échantillons sont nettoyés avec une solution d'Acétone (provenance Sigma-Aldrich, qualité HPLC) puis avec une solution de n-Hexane (provenance Sigma-Aldrich, qualité HPLC). L'utilisation de ces deux solvants permet d'éliminer de potentiels contaminants organique. Le premier solvant est polaire, ce qui le rend efficace pour solubiliser les composés polaires et ioniques, tandis que le second, étant apolaire, permet de solubiliser les composés apolaires.

Les échantillons peuvent être de deux formes : soit des liquides pour analyser le résidu après séchage, soit des solides. Pour les liquides, ils sont préférentiellement déposés sur surface d'Aluminium sous forme de gouttes de 2,5 μL pour un volume final de 10 μL par dépôt. Ils sont ensuite séchés sous hotte à température ambiante pour obtenir un résidu sec qui est ensuite analysé sans autre préparation (Figure 2-19a).

Les échantillons solides sont pressés sur la surface d'Indium, malléable, grâce à un mortier en agate nettoyé de la même manière que les porte-échantillons pour obtenir un dépôt compact

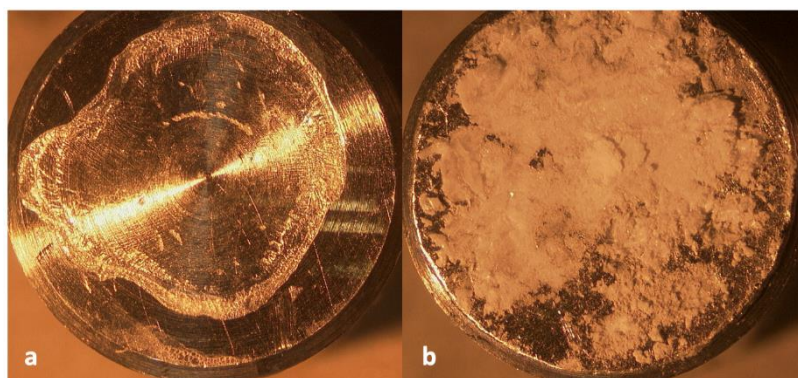


Figure 2-19 : photos de deux portes échantillons utilisés avec le LAB-CosmOrbitrap, (a) solution contenant 16 acides aminés (10^{-3} mol.L $^{-1}$) et 1 wt% MgSO_4 séchée sur surface d'Aluminium, (b) poudre d'Adénine commerciale pressée sur surface d'Indium

(Figure 2-19b). Cette méthode permet d'analyser un solide sans aucune préparation chimique préalable. Elle permet également d'effectuer facilement des mélanges de différentes espèces chimiques sous forme de poudre. Dans le cas d'analyses de métaux, la surface de l'échantillon peut être nettoyée avec la solution de n-Hexane pour retirer d'éventuels contaminants organiques apolaires tels que le Polydiméthylsiloxane.

Une fois le porte-échantillon prêt pour analyse, il est vissé sur une canne de transfert avant d'être inséré dans le prototype. Le porte-échantillon est laissé pendant environ 30 secondes dans un espace maintenu sous vide par un système de pompage primaire pour permettre le dégazage d'éventuels contaminants volatils, puis il est inséré dans la chambre à vide d'ionisation. La surface d'échantillon impactée par l'impulsion laser a été estimée à environ $1500 \mu\text{m}^2$ par mesure de la surface détruite grâce à un microscope numérique de la marque Keyence VHX digital microscope multiscan VH-Z500R, mis à disposition par le laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés, UMR 7344). Cette mesure a été faite sur une plaque de silicium monocristalline. La gamme de fluence disponible en utilisant le CosmOrbitrap est donc de $0,067 \text{ J.cm}^{-2}$ pour une énergie incidente de $1 \mu\text{J}$, jusqu'à 20 J.cm^{-2} pour une énergie incidente de $300 \mu\text{J}$. Dans la configuration utilisée lors de mes travaux, le LAb-CosmOrbitrap permet d'effectuer des analyses en régime de désorption pour les énergies laser les plus faibles, en régime purement d'ablation à partir de $150 \mu\text{J}$ d'énergie laser incidente et hybride entre les deux. Ces informations sont cependant indicatives, la taille des impacts n'étant pas contrôlée à chaque expérience.

2.4 EFFET DES FONCTIONS D'APODISATION ET DU ZERO-PADDING SUR LE SIGNAL COSMORBITRAP

Le signal mesuré par une cellule Orbitrap, décrit dans la section 2.1.3, peut être traité avant d'être converti en spectre de masse. Durant ma thèse, je me suis attaché à étudier les effets de différentes techniques de traitement du signal sur les spectres.

Différentes techniques de traitement du signal sont fréquemment utilisées et ont des effets variés sur les caractéristiques des spectres résultants. Parmi ces techniques se retrouve l'application de fonctions, ou fenêtres, d'apodisation. Cette technique consiste à appliquer une fonction mathématique à l'intégralité du signal pour en moduler l'intensité. En réalité, tout signal est fenêtré, le début et la fin de la mesure d'un signal sont les bornes d'une fonction d'apodisation rectangulaire telle que :

$$h(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t \in [T_i ; T_f] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{Eq. 2 - 12})$$

Avec $h(t)$ le coefficient appliqué au signal, T_i et T_f respectivement les temps de début et de fin de la mesure du signal.

Par abus de langage, les signaux auxquels sont appliqués la fonction rectangulaire sont parfois dit non apodisés. L'application d'une fenêtre d'apodisation autre que la fonction rectangulaire au signal mesuré par une cellule Orbitrap est systématique. Elle permet de retirer des pics adjacents aux pics réels sur les spectres, comme montré sur la Figure 2-20.

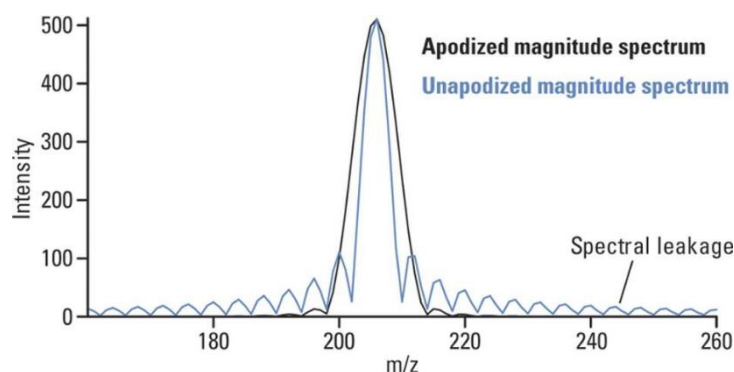


Figure 2-20 : exemple d'un spectre simulé avec application d'une fonction d'apodisation de type Hann (en noir) et application d'une fonction d'apodisation rectangulaire (en bleu). Tiré de Scigelova et al., 2011.

Si des études similaires ont déjà été menées (e.g. Brenna and Creasy, 1989), les résultats peuvent varier en fonction des analyseurs en masse. Dans cette section seront présentés les effets de différentes fenêtres d'apodisation sur un signal mesuré à l'aide de l'instrument LAb-CosmOrbitrap et son spectre en masse associé afin de définir quelle fonction appliquer selon les objectifs de l'analyse.

2.4.1 Les fonctions d'apodisation

2.4.1.1 Les différentes fonctions testées

Dans le cadre de ce travail, un signal a été sélectionné pour sa représentativité. Il s'agit d'un signal acquis grâce au LAb-CosmOrbitrap en mode d'ions positifs, avec l'alimentation haute tension commerciale de ThermoFisher. L'énergie laser lors de l'ionisation a été mesurée à 81 μ J. L'échantillon est un dépôt solide de poudre d'Adénine ($C_5H_5N_5$, m/z 135,0544, Sigma Aldrich, pureté $\geq 99\%$) pressé sur une surface d'Indium. Cet échantillon est l'échantillon organique utilisé pour des fins de vérification du bon fonctionnement de l'instrument complet et des performances analytiques du CosmOrbitrap.

Le choix de la fenêtre d'apodisation appliquée à un signal donné se fait en fonction des paramètres que l'on souhaite observer. Il convient donc de regarder les effets de plusieurs fenêtres différentes. Quatre fenêtres ont été appliquées pour en déterminer les effets. La première est la fonction rectangulaire. Le signal acquis auquel a été appliqué cette fonction (Equation 2-12) est présenté sur la Figure 2-21a.

La deuxième est la fenêtre de Hann, qui figure parmi les plus utilisées. Elle est automatiquement appliquée par le logiciel de la carte d'acquisition Alyxan utilisé par le LAB-CosmOrbitrap. Il s'agit également de la fenêtre utilisée par le logiciel de pilotage des instruments commerciaux utilisant une cellule Orbitrap. Cette fonction est définie telle que :

$$h(t) = \begin{cases} 0,5 - 0,5 \cos\left(2\pi \frac{t}{T_f - T_i}\right) & \text{si } t \in [T_i ; T_f] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (Eq. 2 - 13)$$

Le signal mesuré auquel cette fonction a été appliquée est présenté sur la Figure 2-21b.

La troisième fenêtre étudiée est la fenêtre de Blackman. Il s'agit d'une autre fonction répandue. Elle est définie telle que :

$$h(t) = \begin{cases} 0,42 - 0,5 \cos\left(2\pi \frac{t}{T_f - T_i}\right) + 0,08 \cos\left(4\pi \frac{t}{T_f - T_i}\right) & \text{si } t \in [T_i ; T_f] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (Eq. 2 - 14)$$

Le signal mesuré auquel cette fonction a été appliquée est présenté sur la Figure 2-21c.

La dernière fonction étudiée est une fonction créée pour être spécifiquement adaptée au signal mesuré par le CosmOrbitrap. Elle est issue de la fonction de Hann, de laquelle elle garde certaines caractéristiques, comme le fait qu'elle soit nulle pour $t = T_f$ et $t = T_i$. Cependant, alors que les fenêtres d'apodisation sont classiquement symétriques selon l'axe t , celle-ci est asymétrique, augmentant plus l'intensité en début de signal qu'en fin de signal. Ceci permet de s'adapter aux caractéristiques de la cellule Orbitrap : le signal Orbitrap est décroissant, les ions étant plus nombreux au début de l'analyse qu'à la fin à cause de la stabilité de ceux-ci dans la cellule. Ainsi, cette fenêtre permet de ne pas atténuer l'intensité du signal issu des ions dont la stabilité dans la cellule est plus faible. Cette fenêtre est définie telle que :

$$h(t) = \begin{cases} \frac{0,5 - 0,5 \cos\left(2\pi \frac{t}{T_f - T_i}\right)}{t^{1,57}} & \text{si } t \in [T_i ; T_f] \text{ et } t \neq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (Eq. 2 - 15)$$

Le signal mesuré auquel cette fonction a été appliquée est présenté sur la Figure 2-21d.

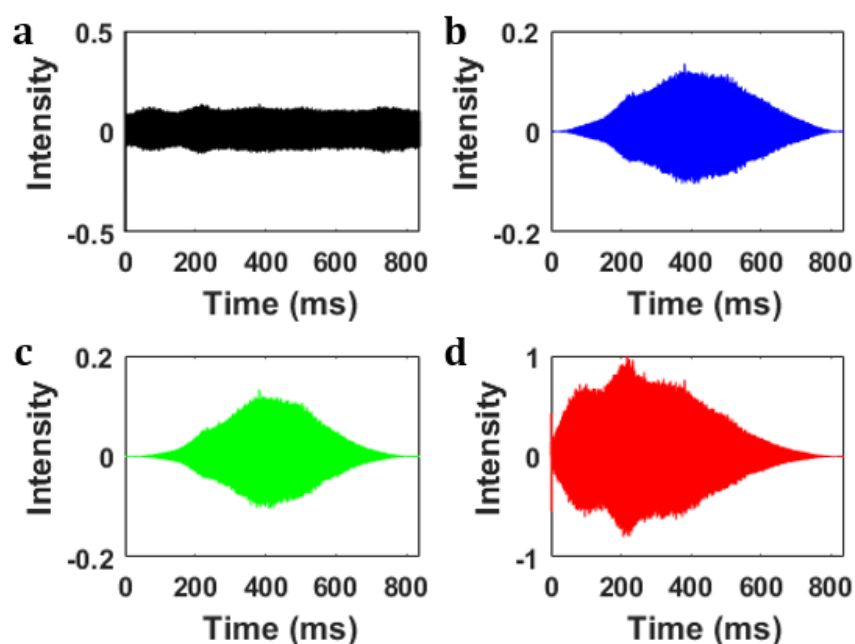


Figure 2-21 : signaux étudiés après application d'une fonction d'apodisation : (a) fenêtre rectangulaire ; (b) fenêtre de Hann ; (c) fenêtre de Blackman ; (d) fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse

2.4.1.2 Effet sur l'aspect du pied de pic : exemple du pic attribué à l'ion In^+

La motivation initiale de l'application d'une fenêtre d'apodisation est l'amélioration de l'aspect de la partie inférieure des pics, notamment par le retrait des artéfacts présents de part et d'autre du pic. Pour visualiser l'effet des différentes fenêtres étudiées, le pic le plus intense, attribué à l'ion In^+ a servi de référence. Les 4 pics des signaux correspondants respectivement aux 4 fenêtrages (a), (b), (c) et (d) étudiés sont illustrés sur la Figure 2-22. Tout d'abord, on constate que les fenêtres d'apodisation étudiées (b), (c) et (d) permettent de réduire considérablement les artéfacts visibles sur le pic issu du signal (a) apodisé par une fonction simple rectangulaire. Cependant, la fenêtre d'apodisation (d) spécialement créée pour le signal de type Orbitrap montre une atténuation plus faible des artéfacts. Ensuite, comme les fonctions d'apodisation jouent sur l'amplitude du signal, elles ont un effet sur l'amplitude des pics des spectres résultants. C'est ce que l'on note sur la Figure 2-22, c'est-à-dire une réduction du SNR du pic attribué à In^+ . Cette réduction est de 9,1% pour la fenêtre (b), 14,4% pour la fenêtre (c) et de 9,4% pour la fenêtre (d). Enfin, on remarque que la résolution en masse calculée à mi-hauteur de ces pics est réduite suite à l'application de fenêtres d'apodisation : elle passe de 205275 à 128935 (-37,2%) pour la fenêtre (b) de Hann, à 113033 (-44,9%) pour la fenêtre (c) de Blackman et à 135134 (-34,2%) pour la fenêtre (d) développée dans cette thèse.

Cette baisse de la résolution en masse lors de l'application d'une fenêtre d'apodisation est un problème connu lors de l'analyse de signaux Orbitrap. Cette baisse est évaluée expérimentalement à -50% (Scigelova *et al.*, 2011) bien qu'elle ne soit pas mathématiquement calculée. En outre, cette baisse de la résolution est également dépendante de la fonction d'apodisation utilisée.

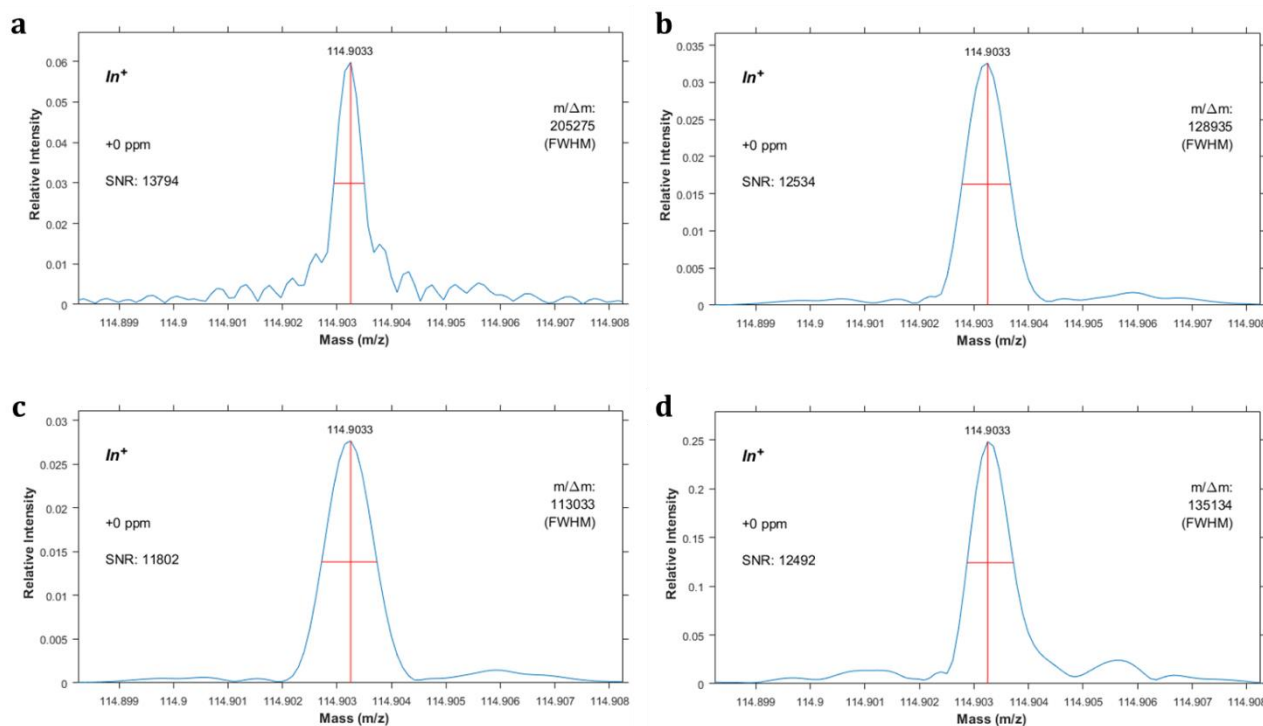


Figure 2-22 : détail du pic attribué à l'ion $^{115}\text{In}^+$ du signal considéré après application d'une fonction d'apodisation : (a) fenêtre rectangulaire ; (b) fenêtre de Hann ; (c) fenêtre de Blackman ; (d) fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse. La calibration a été effectuée sur ce pic. La résolution $m/\Delta m$ est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur représentée par le segment rouge horizontal et la valeur désignée par le sommet du pic et représentée par le segment rouge vertical.

2.4.1.3 Evaluation de l'effet des fonctions d'apodisation sur la résolution en masse

Pour évaluer l'effet global des fonctions d'apodisation sur la résolution en masse, les pics correspondant aux fragments de l'Adénine ont été sélectionnés. Pour cela, tous les pics ayant un SNR supérieur à 3 ont été considérés ; ce seuil est donc la limite de détection (LOD) considérée. Pour chacun, la formule de type $(\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma + \text{In}_\delta)^+$, avec $\alpha \leq 5$, $\beta \leq 6$, $\delta \leq 5$ et $\gamma \leq 1$ la plus proche en masse du sommet du pic a été calculée, puis l'écart à la masse exacte résultant a été évalué. S'il est supérieur à 20 ppm, alors le pic n'est pas considéré comme dû à un fragment d'Adénine. Cette valeur seuil est la limite de quantification (LOQ) considérée. Cette technique permet d'évaluer le nombre et la nature chimique des fragments d'Adénine détectés lors de l'analyse. En moyenne,

90% des pics ayant un SNR supérieur à 3 sont considérés comme des fragments d'Adénine, et 100% de ceux ayant un SNR supérieur à 10 le sont.

Une fois les pics ainsi sélectionnés pour chacun des signaux, leurs résolutions en masse à mi-hauteur ont été calculées puis affichées sur la Figure 2-23. Leurs résolutions en masse à 10 % de la hauteur des pics ont été affichées sur la Figure 2-24.

Pour rappel, lors d'une analyse effectuée à l'aide d'un Orbitrap, la résolution en masse du spectre décroît selon la loi suivante (Makarov, 2000 ; Perry *et al.*, 2008) :

$$\frac{m}{\Delta m} = \kappa \left(\frac{m}{z} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (Eq. 2 - 16)$$

Cette loi de décroissance a été appliquée aux points expérimentaux des 4 signaux et représentée sur la Figure 2-23.

Les quatre fenêtres (a), (b), (c), (d) précédemment décrites montrent une loi de résolution fonction du rapport m/z différente. Comme constaté sur la Figure 2-22, l'application de la fenêtre rectangulaire simple (a) aboutit à une résolution supérieure à celles issues des autres fenêtres d'apodisation. La dispersion des points est importante, le coefficient de détermination de la régression appliquée est de 0,36, ce qui traduit une faible corrélation entre les points de mesures et la loi appliquée. Concernant l'application de la fenêtre de Hann, la résolution est plus faible : le facteur κ de l'équation 2-16 est réduit de 19 % par rapport à celui issu de l'application de la fenêtre rectangulaire. La dispersion des points est plus faible, et le coefficient de détermination de la régression appliquée est de 0,85. La loi de décroissance est donc mieux corrélée aux points issus du signal auquel la fenêtre de Hann a été appliquée. Les résultats issus de l'application de la fenêtre de Blackman sont similaires : la résolution est également plus faible que lors de l'application de la fenêtre rectangulaire, le facteur κ de l'équation 2-16 est réduit de 26 %. La dispersion est similaire que celle issue de l'application de la fenêtre de Hann, avec un coefficient de détermination de 0,86. L'application de la fenêtre créée dans le cadre de cette thèse montre de résultats différents. La résolution est encore plus réduite, avec une baisse de 33 % du facteur κ de l'équation 2-16 par rapport à l'application de la fenêtre rectangulaire. Mais, la dispersion des points est plus importante que lors de l'application des fenêtres de Hann et de Blackman, avec un coefficient de détermination de 0,55.

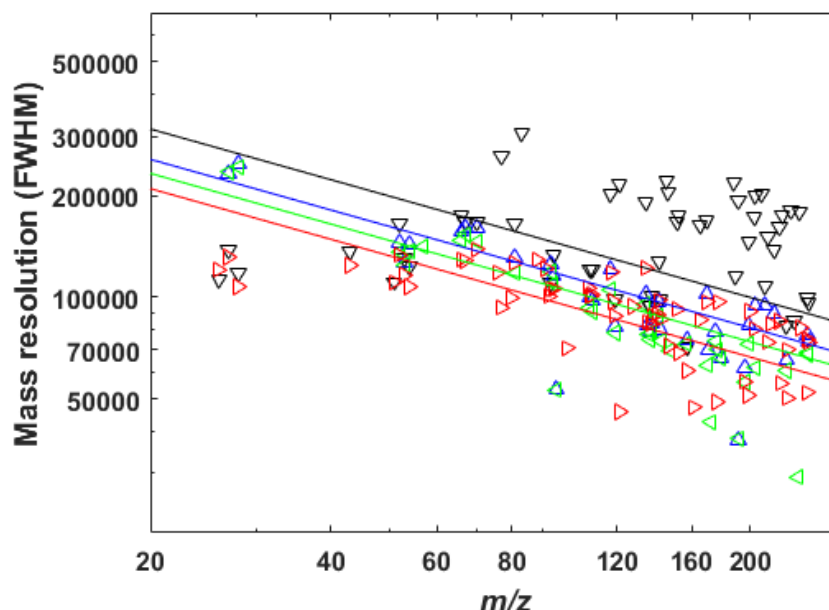


Figure 2-23 : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (en noir), la fenêtre de Hann (en bleu), la fenêtre de Blackman (en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (en rouge). Les points représentent chaque valeur individuelle, la droite correspond à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16.

La Figure 2-24 montre des résultats similaires. L'application de la fenêtre rectangulaire donne la résolution en masse la plus grande, mais également une grande dispersion autour de la droite de régression ; le coefficient de détermination est de 0,18, traduisant une faible corrélation entre la loi de régression appliquée et les données. L'application de la fenêtre de Hann réduit la résolution en masse, le facteur κ est diminué de 9,7 %, mais la loi de régression est mieux corrélée, avec un facteur de détermination égal à 0,61. De même, l'application de la fenêtre de Blackman réduit la résolution en masse avec un facteur κ diminué de 21 % par rapport à l'application de la fenêtre rectangulaire. La loi de régression est également bien corrélée avec les données, le coefficient de détermination étant égal à 0,51. Concernant l'application de la fenêtre spécifique au CosmOrbitrap, la diminution de la résolution est de l'ordre de 24 % par rapport à l'application de la fenêtre rectangulaire. La loi de régression a un coefficient de détermination de 0,40, traduisant une corrélation correcte avec les données.

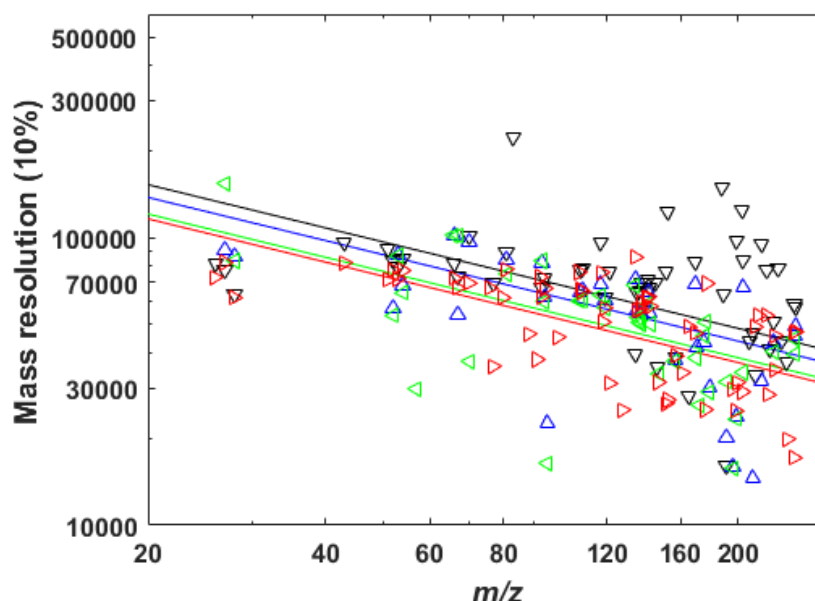


Figure 2-24 : résolution en masse (calculée à 10 % de la hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (en noir), la fenêtre de Hann (en bleu), la fenêtre de Blackman (en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (en rouge). Les points représentent chaque valeur individuelle, la droite correspond à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16.

Ainsi, ces données permettent d'évaluer les effets des différentes fenêtres étudiées sur la résolution en masse des pics. La fenêtre rectangulaire permet de maximiser la résolution mesurée au prix d'une grande dispersion des résolutions et d'une faible corrélation avec la loi de décroissance de la résolution en fonction de la masse décrite dans la littérature. L'application des fenêtres de Hann ou de Blackman réduit la résolution des pics, mais réduit grandement la dispersion des points : ainsi, les résolutions mesurées sont plus faibles, mais plus homogènes, et plus proches de la loi théorique de décroissance en fonction de la masse. L'application de la fonction spécifique aboutit à une résolution réduite, mais n'améliore pas la dispersion aussi bien que les fenêtres de Hann et de Blackman.

2.4.1.4 *Evaluation de l'effet des fenêtres sur l'amplitude des pics et les capacités de détection du CosmOrbitrap*

Un autre effet constaté sur l'exemple du pic attribué à l'ion In^+ est l'effet des fenêtres d'apodisation sur l'amplitude des pics. Pour évaluer cet effet, les pics des spectres issus des quatre signaux décrits dans la section 2.4.1.1 ont été sélectionnés selon la méthode décrite dans la section 2.4.1.3 puis reportés sur un graphique montrant le SNR des pics en fonction de leur rapport m/z . Ce graphique est illustré en Figure 2-25.

Cette figure montre que les pics issus du signal auquel la fenêtre spécifique au CosmOrbitrap ont en moyenne un SNR supérieur aux autres pics. L'application des trois autres fenêtres aboutit à des pics d'amplitude similaire.

Si l'effet des fenêtres sur l'amplitude des pics est difficile à quantifier et à comparer, il est en revanche possible d'évaluer l'effet des fenêtres sur la capacité de détection. En effet, la méthode de sélection appliquée retient les pics en fonction d'un SNR seuil, ici 3. Or, les spectres issus des différents signaux ne montrent pas le même nombre de pics détectés. Ainsi, certaines fenêtres permettent de maximiser le nombre de pics détectés et donc d'optimiser la détection de pics qui seraient difficiles à différencier du bruit lors de l'application d'autres fenêtres.

Dans l'exemple étudié, le spectre issu du signal auquel la fenêtre rectangulaire a été appliquée montre 54 pics correspondants à des molécules du type $(\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma + \text{In}_\delta)^+$, avec $\alpha \leq 5$, $\beta \leq 6$, $\delta \leq 5$ et $\gamma \leq 1$, un SNR supérieur ou égal à 3 et un écart à la masse exacte inférieur à 20 ppm. L'application de la fenêtre de Hann réduit ce nombre de pics à 37. De même, l'application de la fenêtre de Blackman aboutit à un spectre sur lequel 39 pics de ce type sont détectés. En revanche, l'application de la fenêtre spécifique au CosmOrbitrap permet d'obtenir un spectre sur lequel 61 pics sont détectés.

Ces données permettent donc d'évaluer l'effet des fenêtres d'apodisation sur le SNR des pics. Les fenêtres de Hann et de Blackman réduisent l'amplitude et aboutissent à des spectres sur lesquels la méthode de détection des pics est moins efficace. En revanche, l'application de la fenêtre spécifiquement développée pour le CosmOrbitrap augmente l'amplitude des pics et permet la détection de pics supplémentaires par rapport aux autres spectres. Cette fenêtre ayant été développée pour que le signal soit le plus intense dans la tranche de temps durant laquelle le plus grand nombre d'ions est présent dans la cellule Orbitrap, il est logique qu'elle aboutisse à des spectres dont l'amplitude est plus grande. Sa capacité à permettre la détection de pics difficiles à différencier du bruit dans les cas où d'autres fenêtres sont appliquées la rend utile pour l'analyse

d'échantillons dans lesquels des molécules seraient présentes en traces et dont le signal est particulièrement faible.

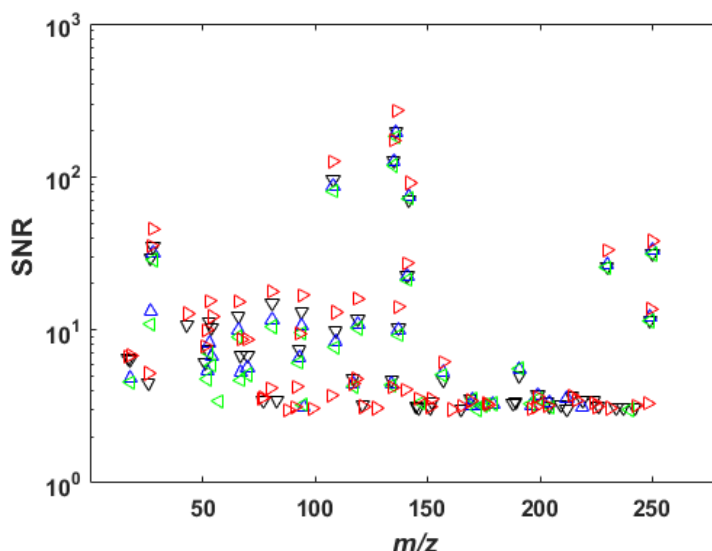


Figure 2-25 : SNR en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (a, en noir), la fenêtre de Hann (b, en bleu), la fenêtre de Blackman (c, en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (d, en rouge). Chaque point correspond à un pic détecté. L'amplitude considérée est la valeur maximum atteinte par le pic. Le niveau de bruit considéré est la valeur d'intensité moyenne de tous les points de la gamme de masse 1-800.

2.4.1.5 Effet des fenêtres sur l'exactitude en masse

Un autre paramètre clé affectant les capacités de détection d'un analyseur en masse est l'exactitude en masse. Pour évaluer l'effet des fenêtres d'apodisation sur ce paramètre, l'écart à la masse exacte de tous les pics sélectionnés selon la méthode précédemment décrite a été moyenné puis reporté sur le graphique présenté en Figure 2-26.

Pour les 4 signaux, l'écart à la masse exacte moyen est proche de 0. Dans les quatre cas, l'écart-type représenté sous forme de barres d'erreur est similaire, celles-ci étant de ± 8 ppm. Cependant, l'application de la fenêtre de Hann aboutit à un écart à la masse exacte moyen de -2 ppm.

Les différences des effets des différentes fenêtres sur l'exactitude en masse est faible, les résultats sont très similaires dans le cas de l'application de la fenêtre rectangulaire, de la fenêtre de Blackman et de la fenêtre développée pour le CosmOrbitrap.

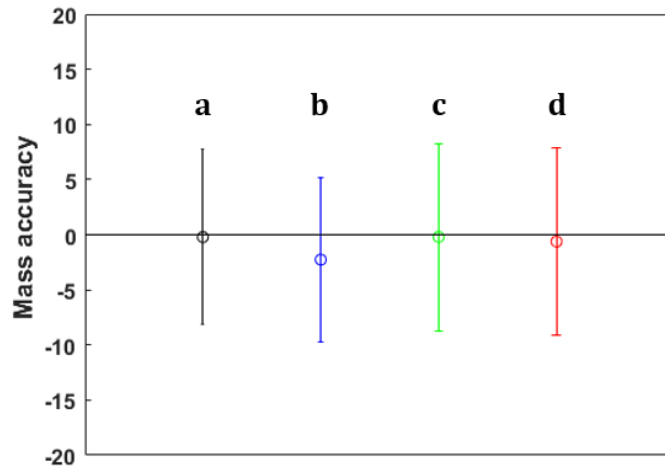


Figure 2-26 : écart à la masse exacte moyen pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (en noir), la fenêtre de Hann (en bleu), la fenêtre de Blackman (en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (en rouge). La barre d'erreur correspond à l'écart-type des valeurs.

2.4.2 Effet du zero-padding

Lors de l'application de la transformée de Fourier, il est possible d'utiliser une autre technique de traitement du signal appelée zero-padding. Cette technique consiste à rajouter des valeurs à la fin du signal, toutes égales à 0, dont le nombre est un multiple du nombre de points dont est constitué le signal. Par exemple, dans le cas du CosmOrbitrap, les signaux sont constitués de 2^{22} points. Appliquer un zero padding permet de faire la transformée de Fourier sur un signal constitué des 2^{22} points initiaux suivi de N fois 2^{22} zéros, N étant un entier positif. L'ajout de ces zéros ne rajoute pas d'information, mais comme la transformée de Fourier conserve le nombre de points, elle permet d'augmenter le nombre de points constituant le spectre. Cette technique est couramment utilisée pour la spectrométrie de masse basée sur la transformée de Fourier.

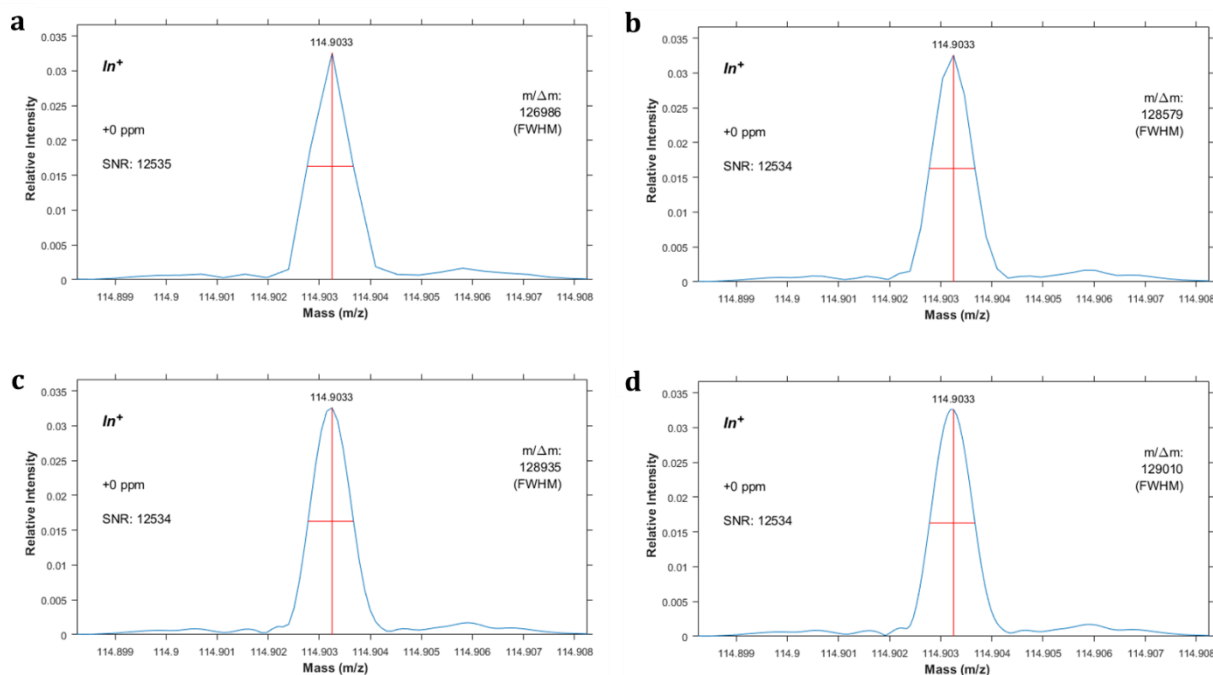


Figure 2-27 : détail du pic attribué à l'ion $^{115}\text{In}^+$ du signal considéré après application d'un zero-padding de : (a) 0 ; (b) 1 ; (c) 3 ; (d) 6. La calibration a été effectuée sur ce pic. La résolution $m/\Delta m$ est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur représentée par le segment rouge horizontal et la valeur désignée par le sommet du pic et représentée par le segment rouge vertical.

Cependant, les effets de cette technique sur les caractéristiques des spectres CosmOrbitrap doivent être évalués pour en discuter les avantages et inconvénients. Pour cela, le signal précédemment étudié a été utilisé, après application de la fenêtre de Hann. Quatre configurations ont été testées : sans zero-padding, avec un zero-padding de 1 (2^{22} zéros ajoutés au signal), avec un zero-padding de 3 (3×2^{22} zéros ajoutés au signal) et avec un zero-padding de 6 (6×2^{22} zéros ajoutés au signal). De la même manière que pour les sections 2.4.1.2, 2.4.1.3 et 2.4.1.5, les pics attribués à l'ion In^+ ont été détaillés en Figure 2-27, la variation de la résolution en masse des pics attribués aux ions de type $(\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma + \text{In}_\delta)^+$, avec $\alpha \leq 5$, $\beta \leq 6$, $\delta \leq 5$ et $\gamma \leq 1$, un SNR supérieur ou égal à 3 et un écart à la masse exacte inférieur à 20 ppm est visualisée en Figure 2-28 et l'écart à la masse exacte moyen de ces pics est montré en Figure 2-29.

Concernant les pics attribués à l'ion In^+ , la première constatation est l'aspect du pic : l'augmentation du zero-padding augmente le nombre de points définissant le pic, ce qui mène à un tracé moins anguleux, et donc une résolution mieux calculée. Ainsi, on constate une légère amélioration de la résolution à partir d'un zero-padding de 1. Il n'y a pas de variation du SNR entre les différentes valeurs de zero-padding.

Lors de l'application d'un zero padding de 1 (Figure 2-27a), une amélioration de la résolution est visible. Le facteur κ de l'équation de la droite augmente de 4,8 % pour les valeurs de zero-padding supérieures ou égales à 1 par rapport à la droite correspondant aux données traitées sans zero-padding. L'augmentation du zero-padding au-delà de 1 n'influe pas sur la résolution de façon significative. De même, la dispersion des points n'est pas modifiée par le zero-padding.

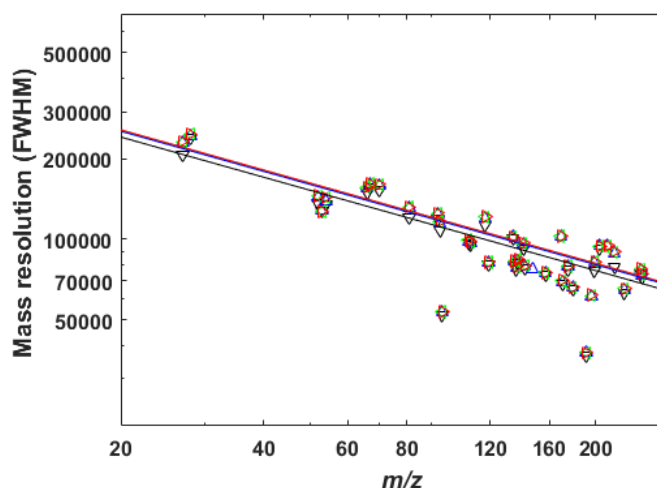


Figure 2-28 : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué un zero-padding de 0 (en noir), 1 (en bleu), 3 (en vert) et 6 (en rouge). Les points représentent chaque valeur individuelle, la droite correspond à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16.

Concernant la précision en masse, l'écart à la masse exacte des pics détectés a été moyenné pour chaque valeur de zero-padding. Les 4 jeux de données montrent une précision en masse sans différence significative ni en termes de valeur, ni en termes de barre d'erreur.

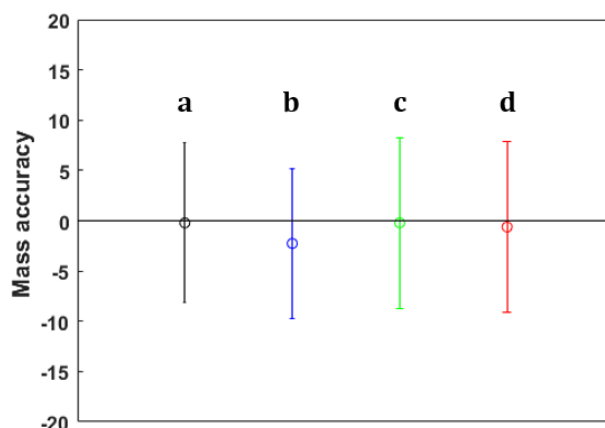


Figure 2-29 : écart à la masse exacte moyen pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué un zero-padding de 0 (en noir), 1 (en bleu), 3 (en vert) et 6 (en rouge). La barre d'erreur correspond à l'écart-type des valeurs.

2.4.3 Bilan des effets des différentes techniques de traitement du signal

En résumé, cette section a montré les effets de 4 fenêtres d'apodisation sur un signal mesuré avec le CosmOrbitrap et le spectre en masse résultant. Si la résolution en masse est plus grande lors de l'application de la fenêtre rectangulaire, l'application de la fenêtre de Hann ou de Blackman permet d'obtenir des résolutions de pics bien décrites par la loi de décroissance présentée dans la littérature. En revanche, ces deux fenêtres réduisent grandement l'amplitude des pics et donc la capacité de l'instrument à différencier les pics du bruit. L'application de la fenêtre spécifiquement développée dans le cadre de cette thèse pour optimiser la détection des ions présents dans la cellule Orbitrap permet d'augmenter l'amplitude des pics et donc de détecter des pics proches du niveau de bruit. En revanche, cette fenêtre aboutit à des pics avec une résolution dégradée. Chaque fenêtre possède donc ses avantages, le choix de la fenêtre d'apodisation doit être fait en fonction des objectifs de chaque analyse.

L'application du zero-padding permet une augmentation de la résolution en masse sans autre effet sur les caractéristiques du spectre. Cependant, des travaux sur d'autres échantillons sont nécessaires pour montrer l'impact sur la capacité à distinguer deux pics proches.

Cette étude comporte cependant quelques limites. Les résultats présentés ici ne sont basés que sur un seul signal. Bien qu'il soit représentatif d'une tendance observée sur de nombreux signaux différents, la quantification des différences entre les fenêtres nécessiterait de travailler avec une grande population de signaux variés, obtenus sur des échantillons différents, pour ne pas qu'il y ait de biais lié à la nature des ions, par exemple. En outre, la gamme de masse considérée

ici est réduite. Les conclusions apportées ici pourraient être différentes pour une gamme de masse plus étendue. La différence observée de résolution en masse n'est pas cruciale ici pour la gamme de masse considérée, mais pourrait modifier les capacités de détection et de caractérisations d'ions de plus grande masse.

Cette étude nécessite donc d'être approfondie pour l'utilisation du CosmOrbitrap dans des conditions spatiales. Lors d'analyses *in situ*, il existe des limites telles que le temps de calcul disponible ou la quantité de données transférables. La multiplication des fenêtres appliquées à un signal ou un usage excessif du zero-padding augmente à la fois le temps de calcul et la quantité de données à transférer. Si le zero-padding ne semble pas montrer d'effet significatif sur les spectres, son augmentation de 1 double la taille du spectre résultant, et donc la taille des fichiers de données à envoyer. Ainsi, les traitements effectués à bord de l'appareil doivent être optimisés au préalable pour ne pas engendrer de problèmes avec le système informatique et le système de communication.

Ce chapitre présente de façon complète le LAB-CosmOrbitrap, qui inclut à la fois des éléments commerciaux et des éléments développés pour des applications spatiales, encore en développement et en cours de qualification. Les différentes méthodes, notamment de traitement de données, ont également été décrites. Si ce dispositif permet de nombreuses avancées instrumentales dans le développement d'un instrument spatial incluant une cellule Orbitrap, il faut néanmoins déterminer ses capacités dans un cadre scientifique. Le Chapitre 3 vise à démontrer les performances analytiques de l'instrument dans différentes configurations pour l'analyse de composés d'intérêt astrobiologiques et planétologiques dans le contexte des mondes océans.

CHAPITRE 3 SPECTROMETRE DE MASSE LASER-ORBITRAP POUR LA CARACTERISATION *IN SITU* D'ENVIRONNEMENTS PLANETAIRES

3.1 RESUME DES PRECEDENTS TRAVAUX D'EVALUATION EN PERFORMANCE D'UN INSTRUMENT DE SPECTROMETRIE DE MASSE DE TYPE LASER-ORBITRAP

Les études publiées antérieurement à mes travaux de thèses effectuées à l'aide du LAb-CosmOrbitrap sont la publication Briois *et al.* de 2016, la publication Arevalo Jr. *et al.*, publiée en 2018, et les publications Selliez *et al.* de 2019 et 2020 qui reprennent certains éléments des travaux de la thèse de L. Selliez soutenue en octobre 2018. Toutes ces publications ont été effectuées avec l'instrument LAb-CosmOrbitrap en mode d'analyse d'ions positifs uniquement en utilisant l'alimentation haute tension (HV) commerciale ThermoFisher (TF) pour l'électrode centrale de la cellule Orbitrap. Cette section présente un résumé synthétique des différentes publications passées.

3.1.1 Publication « Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype » (Briois *et al.*, 2016)

Cette première publication présente le projet CosmOrbitrap, de spatialisation d'une cellule Orbitrap, visant la caractérisation plus fine d'environnements planétaires grâce à des instruments futurs de spectrométrie de masse offrant l'accès à la haute résolution en masse. Axée sur les performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap, cette publication montre des résultats en termes de résolution en masse, d'exactitude en masse, de rapports isotopiques et d'effet de la pression sur la résolution en masse. Le premier paramètre, qui est au cœur du projet, a été déterminé par une série d'analyses avec différents métaux ; il est illustré par la Figure 3-1. Pour le rapport m/z 9, la résolution mesurée à mi-hauteur du pic atteint 474 000 et décroît jusqu'à environ 100 000 pour m/z 197. Cette résolution est comparable à celle donnée pour l'analyse d'un instrument LTQ Orbitrap XL commercial sur un signal d'une durée de 0,8 s.

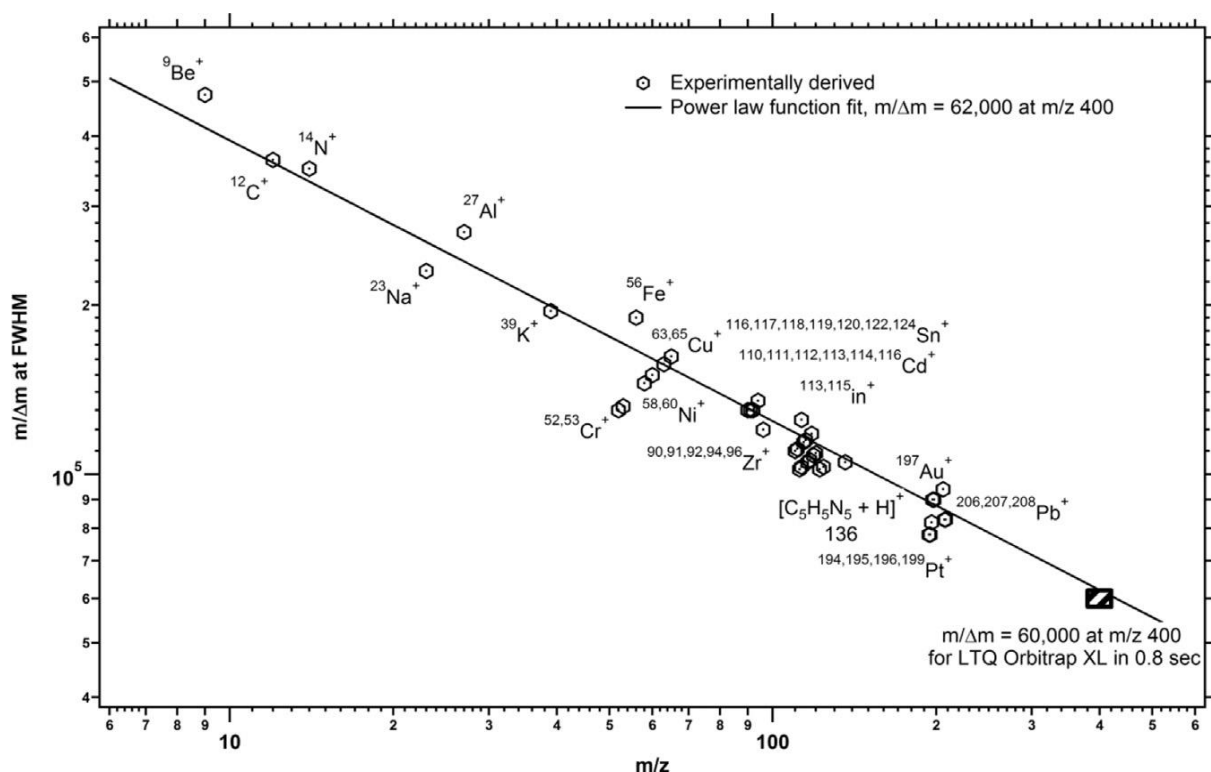


Figure 3-1 : résolution en masse mesurée à mi-hauteur des pics en fonction du rapport m/z , mesurée à partir des différents spectres obtenus grâce à différents échantillons inorganiques, en mode d'ions positifs à l'aide du LAB-CosmOrbitrap. La droite correspond à la loi de décroissance décrite dans Makarov, 2000 et Perry et al., 2008. Cette figure est tirée de Briois et al., 2016.

Les résultats d'exactitude en masse sont prometteurs, avec un écart à la masse exacte inférieur à 15 ppm. L'erreur sur les abondances isotopiques relatives, mesurée grâce à un échantillon de Zirconium, est inférieure à 5 ppm. L'étude de l'effet de la pression sur la résolution en masse a révélé une limite supérieure à 10^{-8} mbar mesuré dans l'enceinte à vide de la cellule Orbitrap.

Ces travaux ont permis de démontrer la faisabilité et l'efficacité de la conception d'un instrument simple de type laser-CosmOrbitrap ne fonctionnant qu'avec une optique ionique d'interface et sans système C-trap, pour la mesure de la composition élémentaire, moléculaire et isotopique d'échantillons d'intérêt dans un contexte d'analyse *in situ*. Ces travaux ont aussi permis d'établir des collaborations internationales et d'ouvrir la voie au développement d'instruments spatiaux de spectrométrie de masse haute résolution incluant le CosmOrbitrap.

3.1.2 Publication « An Orbitrap-based laser desorption/ionization mass spectrometer designed for spaceflight » (Arevalo *et al.*, 2018)

Cette deuxième publication effectuée dans le cadre d'une collaboration internationale avec l'équipe de Ricardo Arevalo (Université du Maryland) et du Goddard Space Flight Center (GSFC) au cours de la thèse de L. Selliez, montre les résultats obtenus grâce à l'instrument LAb-CosmOrbitrap au terme d'une campagne de mesures de deux semaines sur des échantillons d'intérêt planétologiques et astrobiologiques. Ils incluent notamment la jarosite, un hydroxy-sulfate détecté à la surface de Mars, le sulfate de Magnésium, un des composants potentiellement présents dans l'océan de sub-surface d'Europe, l'uracile, une des nucléobases de l'ADN et un mélange d'acides aminés. Le spectre issu de ce dernier échantillon est illustré en Figure 3-2.

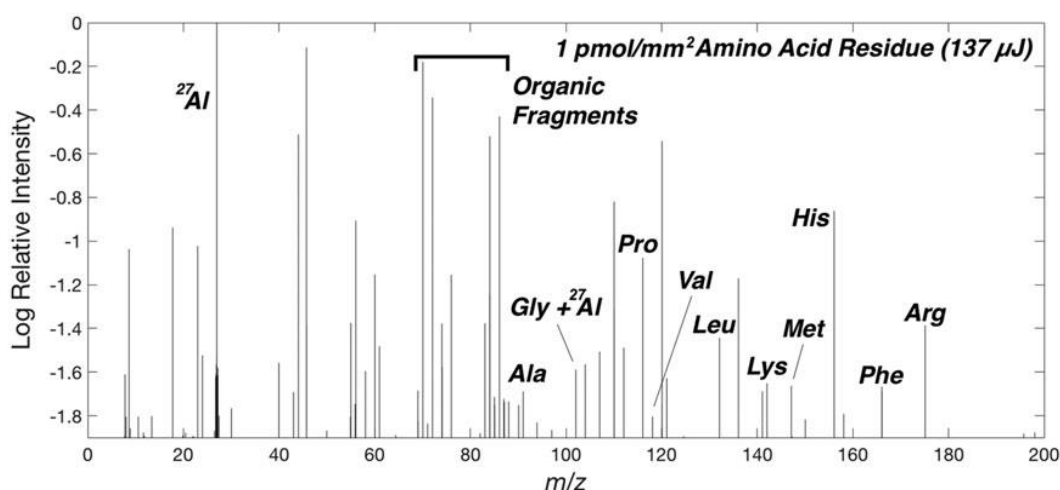


Figure 3-2 : spectre en masse issu de l'analyse par le LAb-CosmOrbitrap du résidu sec d'un échantillon de 10 μ L d'un mélange de 16 acides aminés déposé sur une surface d'Aluminium. Parmi ces acides aminés, 12 ont été détectés avec un SNR supérieur à 3 et un écart à la masse exacte inférieur à 3 ppm. Cette figure est issue d'Arevalo Jr. et *al.*, 2018.

Ces travaux ont permis de démontrer qu'un instrument compact de type laser-CosmOrbitrap est capable de caractériser la composition d'échantillons géologiques aussi bien que de composés organiques, avec une résolution mesurée à mi-hauteur des pics supérieure à 100 000, et un écart à la masse exacte ne dépassant pas 3,2 ppm, ainsi que de permettre la détection de composés organiques présents en traces, avec une concentration de l'ordre du pmol.mm⁻². Un instrument de ce type est polyvalent et peut être utilisé dans une grande variété de contextes planétologiques différents.

3.1.3 Publication « Identification of organic molecules with a laboratory prototype based on the Laser Ablation-CosmOrbitrap » (Selliez *et al.* 2019)

Cette étude effectuée dans le cadre d'une collaboration internationale avec une équipe japonaise (Moto Ito, Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)), était tournée sous forme d'exercice pratique, consistant en l'identification à l'aveugle à l'aide LAb-CosmOrbitrap d'un composé organique envoyé par nos partenaires japonais. La comparaison avec les spectres de références tirés des données du National Institute of Standards and Technology, ainsi que la reconnaissance du pic pseudo-moléculaire $[M+H]^+$ et des adduits $[M+In]^+$ ont permis l'identification des deux molécules testées (hydroxybenzotriazole, de formule chimique $C_6H_5N_3O$, et 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene, de formule chimique $C_{26}H_{26}N_2O_2S$) avec un écart à la masse exacte inférieur à 3 ppm. Cette étude a mis en évidence quelques difficultés à contourner, telles que la variabilité de l'énergie laser et du processus d'ionisation résultant. Néanmoins, les deux molécules inconnues sans connaissances a priori, ont été identifiées avec succès démontrant ainsi les capacités prometteuses du LAb-CosmOrbitrap pour un instrument spatial, et par conséquent son intérêt pour les missions d'exploration spatiales.

3.1.4 Publication « High-resolution mass spectrometry for future space missions: Comparative analysis of complex organic matter with LAb-CosmOrbitrap and laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance » (Selliez *et al.* 2020)

Cette étude menée durant mon stage de Master 2 avec les doctorants L. Selliez (LPC2E, Orléans) et J. Maillard (COBRA, Rouen), portait sur l'analyse d'un matériau organique polymérique analogue des aérosols présents dans l'atmosphère de Titan, appelé tholins. Ce travail repose sur la comparaison des données acquises avec l'instrument non commercial LAb-CosmOrbitrap du LPC2E et avec celles acquises grâce à un instrument commercial de pointe de spectrométrie de masse de laboratoire, un ICR à transformée de Fourier couplé à un système d'ionisation par désorption laser. Les deux spectres résultants montrent des similitudes significatives sur la gamme de masse commune, malgré le fait que l'analyse menée avec le LAb-CosmOrbitrap ait été faite grâce à un signal unique issu d'un tir laser unique et que celle de l'instrument commercial soit issue de 20 000 acquisitions successives. Cette similitude est illustrée par la Figure 3-3. Parmi les différences entre les deux analyses se trouvent également la longueur d'onde des deux lasers ainsi que la fluence.

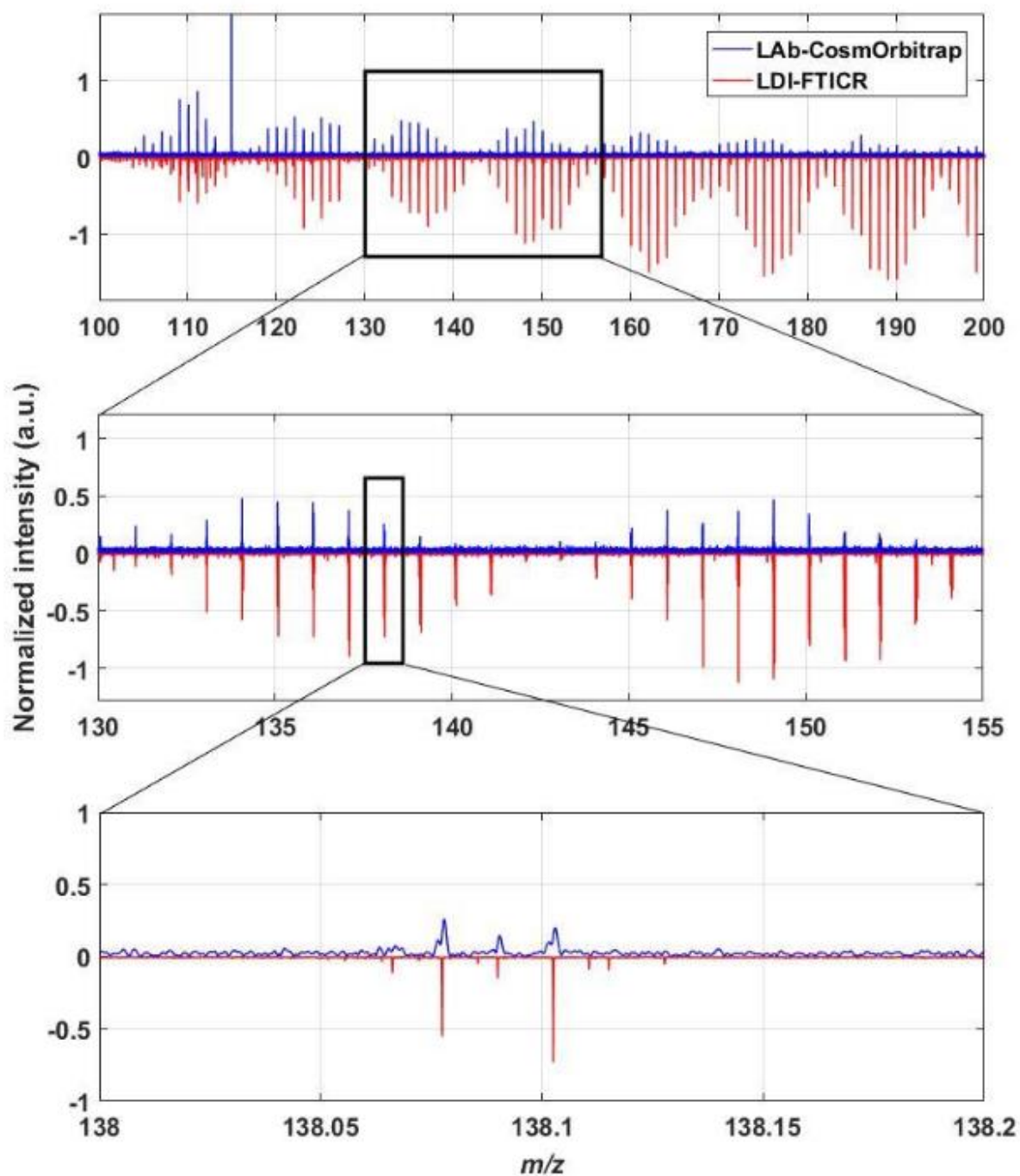


Figure 3-3 : spectres en masse issu de l'analyse de tholins avec le Lab-CosmOrbitrap (en bleu) et un LDI-FTICR commercial (en rouge). Le panneau supérieur montre les spectres sur la gamme de masse [100;200], le panneau central sur la gamme de masse [130;155] et le panneau inférieur sur la gamme de masse [138;138,2]. Cette figure est tirée de Selliez et al., 2020.

Les attributions des pics des deux spectres sont également similaires. L'analyse avec les deux instruments a également mis en évidence des schémas de polymérisation du matériau permettant de le caractériser. Cette étude démontre les capacités de l'instrument LAB-

CosmOrbitrap lors de l'analyse d'un composé organique complexe et pertinent d'un point de vue planétologique et l'a caractérisé avec succès.

Suite à ces travaux, plusieurs objectifs se dessinent. Tout d'abord, l'implémentation du mode négatif est une première priorité pour pouvoir mener ces analyses plus complètes sur tous types d'échantillons organiques. Une fois cette implémentation effectuée, il convient de vérifier les performances analytiques de l'instrument LAb-CosmOrbitrap dans sa configuration de référence, avec l'alimentation haute tension commerciale pour l'électrode centrale de la cellule Orbitrap. Cette étude est l'objet de la section 3.2. Le deuxième objectif est le passage de l'instrument dans une nouvelle configuration, avec l'implémentation de l'alimentation haute tension qualifiée TRL5 et la modification du matériau constituant la bague séparant les deux électrodes externes de la cellule. Ces nouvelles modifications sont présentées dans la section 3.3. Le troisième objectif est l'utilisation du LAb-CosmOrbitrap pour l'analyse d'échantillons analogues d'Europe, pour démontrer l'intérêt de l'analyseur CosmOrbitrap dans un contexte d'exploration de mondes océans, qui sont parmi les objectifs principaux des prochaines missions à intérêt astrobiologiques. Ceci est l'objet de la section 3.4.

3.1 IMPLEMENTATION DU MODE NEGATIF SUR L'INSTRUMENT LASER-COSMORBITRAP : PERFORMANCES INSTRUMENTALES AVEC DES MODULES COMMERCIAUX

Si la majorité des échantillons inorganiques est facilement détectable en mode d'ions positifs, des nombreux échantillons organiques sont plus difficiles à détecter et à caractériser dans ce mode. En outre, la présence d'ions négatifs dans la haute atmosphère de Titan a également montré leur richesse et soulever l'importance de pouvoir les détecter et les caractériser. Relativement peu de spectromètres de masse spatiaux étaient équipés de ce mode. Même pour un instrument haute résolution capable d'effectuer des analyses précises de composés organiques potentiellement complexes, il paraît maintenant crucial de pouvoir travailler dans les deux modes avec des performances identiques.

L'un des challenges de ma thèse a été d'implémenter et optimiser l'utilisation du mode d'ions négatifs sur le LAb-CosmOrbitrap. S'il n'y a pas de différence de fonctionnement du banc entre les deux modes, il faut en revanche des alimentations pour l'optique ionique et pour les électrodes de l'Orbitrap de polarité inverse. L'utilisation de l'instrument a donc nécessité

l'acquisition d'une alimentation commerciale haute tension ultra stable ThermoFisher (TF) fonctionnant en mode positif pour l'électrode centrale de l'Orbitrap.

Cette implémentation a été un défi pour plusieurs raisons. Lors de l'ionisation, de nombreux électrons sont générés en plus des ions. En mode d'ions négatifs, ces électrons sont repoussés du porte-échantillon en raison de la tension appliquée à celui-ci. Si la densité d'électrons devient trop importante, une décharge électrique entre la première lentille et le porte-échantillon a lieu, ce qui empêche l'extraction correcte des ions. Bien que ce phénomène ne soit pas systématique, il est corrélé avec l'énergie du faisceau laser provoquant l'ionisation : empiriquement, on constate qu'une forte énergie, supérieure à 100 μ J, aboutit beaucoup plus souvent à une décharge entre les deux éléments nécessaires à l'extraction des ions. Ainsi, une optimisation des tensions de l'optique ionique a été nécessaire pour obtenir des premiers spectres en mode d'ions négatifs.

En outre, tous les échantillons ne sont pas détectables en mode d'ions négatifs. En particulier, les métaux sont moins adaptés à ce type d'analyse. Or, les échantillons métalliques sont utilisés pour leur résilience sous le faisceau laser et pour la reproductibilité des analyses, l'état de surface de l'échantillon étant peu modifié d'un tir laser à l'autre. Le processus d'optimisation de l'optique ionique en a donc été complexifié.

Cette première étude en mode d'ions négatifs a été menée pour déterminer les performances du LAb-CosmOrbitrap avec l'alimentation haute tension commerciale TF et servir de référence. Les résultats de cette étude ont été présentés dans la publication en cours de publication, présentée dans l'Annexe B.

3.1.1 Échantillons utilisés

Pour cette étude de référence, plusieurs échantillons métalliques ayant une forte affinité électronique ont été sélectionnés, ainsi qu'un composé inorganique non métallique et un composé organique. Ils sont résumés sur le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : liste des échantillons étudiés pour établir les performances de référence de l'instrument LAB-CosmOrbitrap en mode d'ions négatifs. Les données sont issues de la base de données du NIST.

Nom de l'échantillon	Formule	Pureté	Provenance	Ions ciblés	m/z	Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)
Or	Au	≥ 99,95 %	Goodfellow	¹⁹⁷ Au ⁻	196,9666	222,78
Platine	Pt	99,95	Goodfellow	¹⁹⁴ Pt ⁻ ¹⁹⁵ Pt ⁻ ¹⁹⁶ Pt ⁻ ¹⁹⁸ Pt ⁻	193,9626 194,9648 195,9650 197,9679	205,04
Alliage argent/cuivre	Ag _{0,72} Cu _{0,28}	Non précisée	Goodfellow	⁶³ Cu ⁻ ⁶⁵ Cu ⁻	62,9296 64,9278	119,26
				¹⁰⁷ Ag ⁻ ¹⁰⁹ Ag ⁻	106,9051 108,9048	125,82
Silicium monocristal	Si	≥ 99 %	Goodfellow	²⁸ Si ⁻ ²⁹ Si ⁻ ³⁰ Si ⁻	27,9769 28,9765 29,9738	134,07
Triiodure de Césium	CsI ₃	≥ 99,99 %	Sigma Aldrich	¹²⁷ I ⁻	126,9045	295,15
TriGlycine	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₄	≥ 99,99 %	Sigma Aldrich	[C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₄ - H] ⁻ [C ₄ H ₈ N ₂ O ₃ - H] ⁻ [C ₂ H ₅ NO ₂ - H] ⁻	188,0674 131,0460 74,0247	

Les échantillons métalliques ont été étudiés sous forme de feuille métallique pressée sur pastille d'Indium, le triiodure de Césium et la triGlycine ont été analysés sous forme de poudre pressée sur pastille d'Indium, tel que décrit dans la section 2.3.3.

Les métaux ont été choisis en fonction de leur affinité électronique. En effet, les éléments chimiques M avec une forte affinité électronique vont libérer plus d'énergie lors de leur ionisation, ce qui signifie que leur forme M⁻ est plus stable que celle des éléments ayant une affinité électronique plus faible. Il est donc plus probable de les observer en mode d'ions négatifs. Ceci permet de concilier l'avantage d'utiliser des échantillons métalliques avec le fait d'effectuer des analyses dans ce mode.

Le triiodure de Césium a été choisi pour analyser les ions I⁻, qui sont des ions très facilement détectables dans la configuration choisie. La triGlycine a été choisie comme molécule organique témoin, l'acide aminé le constituant étant détectable en mode négatif et sa masse étant proche de celle de l'Or et du Platine.

Pour chaque analyse, un zero padding de 4 a été appliqué, ainsi que la fenêtre de Hann. Les 6 premières millisecondes du signal, correspondant à un bruit instrumental ont été retirées.

3.1.2 Mesure référence de la résolution en masse en mode d'ions négatifs avec l'alimentation haute tension TF

Sur la Figure 3-4, la résolution en masse de chaque échantillon métallique et des fragments de triGlycine détectés a été indiquée en fonction de leur rapport m/z .

Concernant l'échantillon de triGlycine, les points sur la Figure 3-4 correspondent au pic pseudo-moléculaire $[C_6H_{11}O_4N_3 - H]^-$ et à ses fragments auxquels une formule chimique pertinente a été attribuée avec succès (correspondant à $C_\alpha H_\beta N_\gamma O_\delta$, avec $\alpha \leq 6$, $\beta \leq 12$, $\gamma \leq 3$ et $\delta \leq 4$, avec un écart à la masse exacte inférieur à 10 ppm et un SNR supérieur à 3).

Les données présentées proviennent d'un seul spectre pour les fragments de triGlycine et pour la plupart des échantillons métalliques. Les données correspondant aux pics à haut SNR sont au-dessus de la courbe, ce qui montre que les pics à faible SNR ont tendance à présenter une résolution en masse moins bonne. Nous pouvons conclure qu'une optimisation de l'ionisation augmentant le SNR des pics en mode ion négatif augmenterait la résolution de masse moyenne à une masse donnée.

La résolution en masse varie de 297 000 à la masse nominale 26 (ion CN^-) à 162 000 à la masse nominale 198 (ion $^{198}Pt^-$). L'évolution de la résolution en masse en fonction du rapport m/z peut être décrite par la loi de puissance indiquée par l'équation 2-16. L'évolution de la résolution en masse s'accorde bien avec les résultats précédents en mode d'ions positifs publiés dans Briois *et al.*, 2016.

Les résultats sont présentés pour les mêmes échantillons en mode d'ions positifs (Figure 3-4), acquis dans les mêmes conditions expérimentales. Ces résultats montrent une résolution en masse allant de 268 000 à la masse nominale 65 (ion $^{65}Cu^+$) à 165 000 à la masse nominale 196 (ion $^{196}Pt^+$). L'évolution de la résolution en mode d'ions positifs est également décrite selon l'équation 2-16. On constate que la résolution est supérieure en mode d'ions positifs.

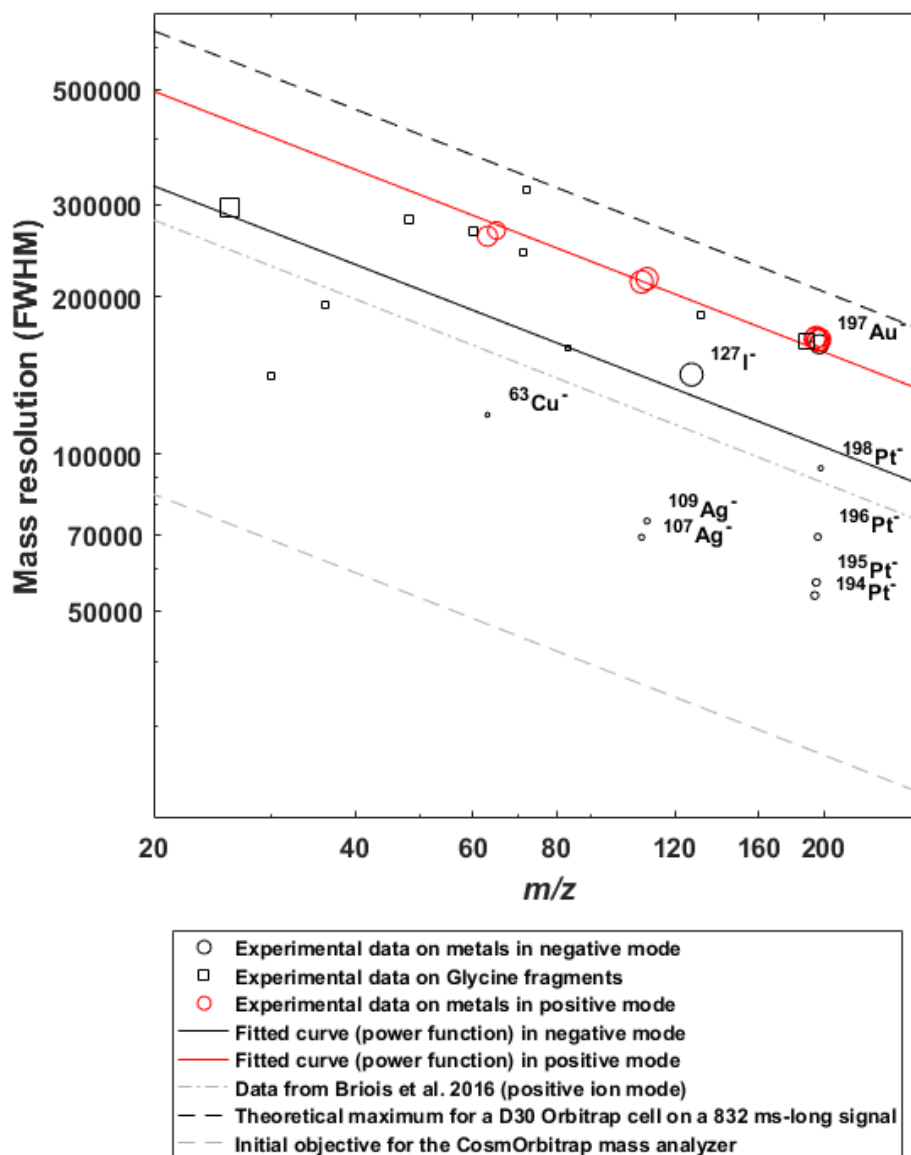


Figure 3-4 : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur les différents spectres considérés. Les points en noir sont issus d'analyses en mode d'ions négatifs, les points en rouge d'analyses en mode d'ions positifs. Les points ronds sont issus d'échantillons inorganiques, les points carrés de l'échantillon de TriGlycine. La taille des points est proportionnelle au SNR du pic correspondant. Les droites rouges et noires correspondent à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16 pour les modes d'ions positifs et négatifs, respectivement. La droite de points-et de pointillés gris correspond aux données publiées par Briois et al. en mode d'ions positifs, les droites de pointillés noirs et gris aux maximum théorique de la cellule D30 pour la durée de l'analyse considéré et à l'objectif initial pour l'analyseur en masse CosmOrbitrap, respectivement.
Figure adaptée de Cherville et al., soumis.

La résolution en mode d'ions positifs mesurée lors de ces expériences est plus élevée que celle issue de la publication Briois *et al.*, 2016. Ceci s'explique par une optimisation des paramètres de l'instrument, notamment des tensions des différents éléments de l'optique ionique, qui améliore la transmission du paquet d'ions à la cellule Orbitrap, et sa stabilité dans le temps.

La différence de résolution que l'on constate entre le mode d'ions positifs et le mode d'ions négatifs s'explique principalement par la différence d'amplitude des pics considérés : les pics des spectres acquis en mode d'ions positifs sont plus intenses d'un facteur 1 000 à 10 000. Les pics correspondant aux anions métalliques sont quant à eux à la limite du pouvoir de détection de l'instrument, avec un SNR inférieur à 10 pour les isotopes du Platine et pour l'ion $^{63}\text{Cu}^-$. En revanche, certains pics correspondant à des ions négatifs comme $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4 - \text{H}]^-$ et Au^- , dont le SNR est comparable aux cations métalliques détectés de masse proche présentent une résolution en masse comparable à celle des cations.

Ainsi, pour conclure, le LAb-CosmOrbitrap utilisant l'alimentation haute tension commerciale TF en mode d'ions négatifs présente des performances équivalentes à l'instrument de laboratoire LTQ-Orbitrap-XL tel que présenté dans Makarov *et al.*, 2006 malgré la simplification de l'interface entre la source d'ionisation et l'analyseur en masse et le retrait du C-trap. Cependant, il apparaît également que cette résolution en masse décroît fortement si le SNR des pics considéré est trop faible. Toute utilisation d'un instrument intégrant pour des analyses *in situ* nécessite donc d'optimiser le système d'ionisation et l'interface avec l'analyseur en masse pour maximiser le SNR des pics résultants de l'analyse pour obtenir une résolution en masse la plus grande possible.

3.1.3 Mesure référence de l'exactitude en masse en mode d'ions négatifs

Pour déterminer les capacités de référence du LAb-CosmOrbitrap, les rapports isotopiques de l'échantillon de Platine ont été étudiés. Sur le panneau supérieur de la Figure 3-5 est reporté un zoom de la gamme de masse 193 à 199 d'un spectre de masse unique. Les pics des ions $^{194}\text{Pt}^-$, $^{195}\text{Pt}^-$, $^{196}\text{Pt}^-$ et $^{198}\text{Pt}^-$ sont identifiés, correspondant aux quatre isotopes stables les plus abondants de l'élément Platine. Comme le SNR des pics correspondant aux ions Pt^- est faible, les ions $^{190}\text{Pt}^-$ et $^{192}\text{Pt}^-$ n'ont pas été détectés. L'abondance isotopique relative (RIA, pour Relative Isotopic Abundance) mesurée est proche de l'abondance isotopique relative naturelle (Emsley, 1995).

L'erreur sur le RIA a été calculée comme indiqué dans l'équation 3-1 (Knolhoff *et al.*, 2014) :

$$RIA \text{ error } (\%) = \frac{100(RIA_{theo} - RIA_{exp})}{RIA_{theo}} \quad (Eq. 3 - 1)$$

Cette erreur a été déterminée à partir de la moyenne des RIA de 8 spectres de masse d'ions négatifs du Platine pour les 4 isotopes stables détectés. Les résultats sont présentés sur le panneau central de la Figure 3-5.

Les valeurs d'erreur résultantes sont inférieures à 2 %, ce qui se situe dans le seuil de 5% indiqué par Kind and Fiehn (2006) pour une identification chimique fiable des composés organiques. Les résultats montrent que les valeurs théoriques sont toutes dans la barre d'erreur de l'écart-type, ce qui prouve la répétabilité de la mesure isotopique sur 8 spectres de masse indépendants.

La même mesure a été effectuée à partir de 6 spectres positifs du Platine, obtenus dans la même configuration instrumentale et représentée sur le panneau inférieur de la Figure 3-5. Comme l'amplitude des pics est plus importante d'un facteur 1000, le pic correspondant à l'ion $^{192}\text{Pt}^+$ est visible. La valeur du RIA pour cet ion est égale à $3,2 \pm 4,9$ %. En mode d'ions positifs, les valeurs d'erreur résultantes sont inférieures à 5 %. Les valeurs théoriques sont à la limite des barres d'erreur pour les trois isotopes les plus légers, et à l'extérieur de celle de l'isotope le plus lourd.

Cette différence dans la précision des mesures isotopiques s'explique également par la différence de SNR des pics de Platine dans les deux modes. En mode positif, les pics ont un SNR intense, mais la variabilité de ces rapports entre les spectres et entre les pics d'un même spectre est plus grande. Ceci aboutit à une mesure isotopique moins précise, avec une incertitude plus grande. En mode négatif, en revanche, les pics de Platine ont un SNR faible mais constant. Ceci aboutit à des mesures isotopiques précises et reproductibles.

Ces résultats montrent une bonne performance du LAb-CosmOrbitrap pour les mesures de rapports isotopiques en mode d'ions négatifs, avec des valeurs d'erreur sur le RIA qui sont même inférieures à 2 %, lors de l'utilisation d'une alimentation haute tension commerciale TF de référence. Cette étude met néanmoins aussi en évidence le lien entre le SNR et la précision des mesures isotopiques, qui peut amener à un compromis pour une optimisation à la fois de la précision des mesures isotopiques et de la résolution en masse.

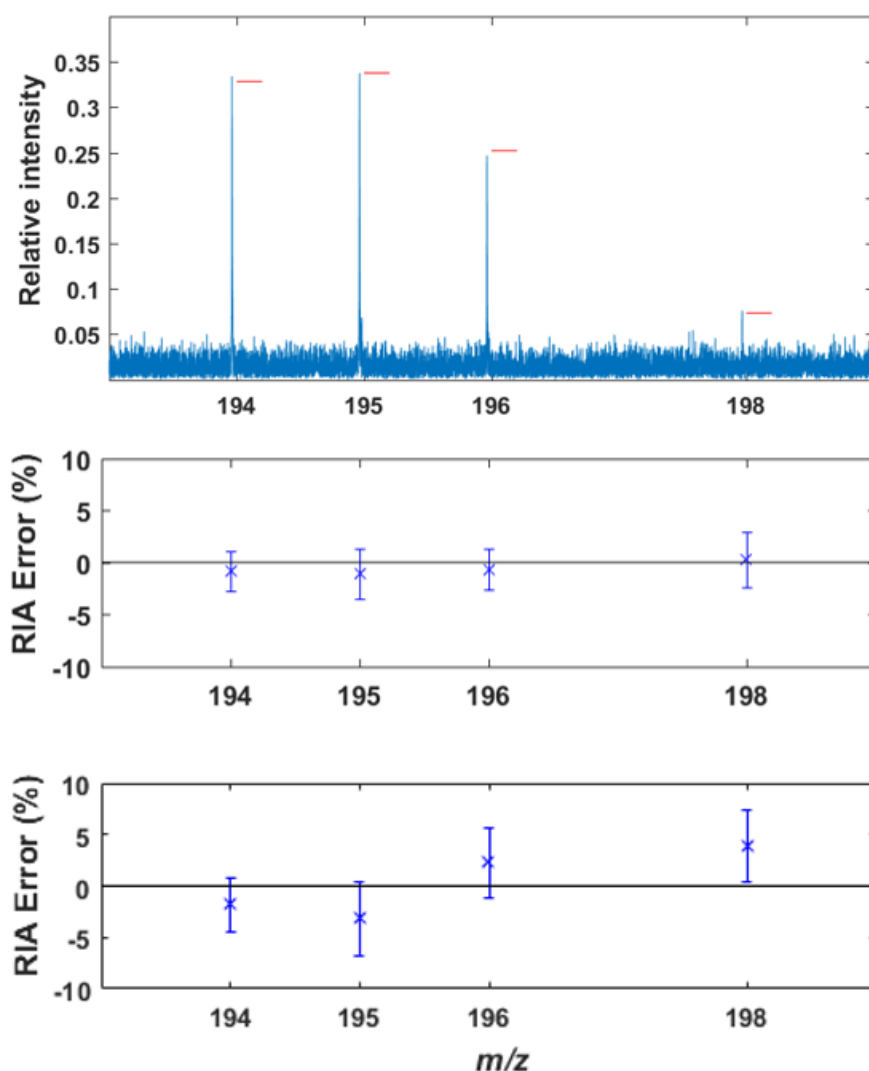


Figure 3-5 : mesure de l'abondance des ions Pt- obtenus à l'aide du LAb-CosmOrbitrap.

Panneau supérieur : spectre en masse de Platine acquis en mode d'ions négatifs. L'amplitude a été normalisée de sorte que la somme des amplitudes des 4 isotopes du Pt soit égale à 1. Les barres horizontales rouges correspondent à l'abondance relative de ces 4 isotopes dans la littérature.

Panneau central : l'erreur sur les abondances isotopiques relatives indiquée est la moyenne de celles de 8 spectres de Platine acquis en mode d'ions négatifs. La barre d'erreur correspond à l'écart-type des valeurs individuelles.

Panneau inférieur : l'erreur sur les abondances isotopiques relatives indiquée est la moyenne de celles de 6 spectres de Platine acquis en mode d'ions positifs. La barre d'erreur correspond à l'écart-type des valeurs individuelles.

Figure adaptée de Cherville et al., soumis.

3.2 IMPACT DES CHANGEMENTS DE CONFIGURATION DE L'ANALYSEUR EN MASSE COSMORBITRAP SUR LES PERFORMANCES ANALYTIQUES DE L'INSTRUMENT LAB-COSMORBITRAP

Le développement d'un instrument spatial passe par son avancée sur l'échelle TRL (pour Technology Readiness Level), certifiant notamment sa capacité à résister aux conditions des environnements dans lequel il est destiné à évoluer. Ceci regroupe entre autres la résistance aux vibrations lors de l'envoi de l'appareil spatial ainsi que le bon fonctionnement de l'instrument dans les conditions de température et de radiations auquel il sera soumis. Pour qu'un instrument soit qualifié d'un niveau TRL donné, il faut que ses composants clés le soient. Un des buts du prototype LAb-CosmOrbitrap est de tester les différents composants de l'analyseur en masse pour permettre leurs qualifications TRL.

Parmi les éléments du CosmOrbitrap, certains sont des éléments n'intervenant que peu sur les caractéristiques des analyses effectuées avec l'analyseur en masse. Par exemple, le système de maintien mécanique de la cellule n'a pas d'influence notable tant que la position de l'Orbitrap et son angle par rapport au faisceau d'ions sont inchangés. D'autres éléments en revanche peuvent avoir une grande influence sur les capacités d'analyses de l'instrument ainsi que sur les caractéristiques des données finales. C'est notamment le cas de l'alimentation haute tension de l'électrode centrale de l'Orbitrap. Le besoin d'une alimentation ultra stable avec un temps de commutation particulier a été développé dans le Chapitre 2. L'alimentation utilisée initialement, fournie par la société ThermoFisher Scientific, a permis de nombreuses études (Arevalo Jr. *et al.*, 2018; Briois *et al.*, 2016b; Selliez *et al.*, 2020, 2019). Cependant, le développement du CosmOrbitrap a nécessité l'intégration d'une nouvelle alimentation haute tension conçue par la société EREMS pour les applications spatiales et qualifiée TRL5. La comparaison des performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap avec ces deux alimentations haute tension est présentée dans la sous-section 3.2.1.

Lors de la qualification de la cellule Orbitrap utilisée dans le cadre du développement de l'analyseur en masse CosmOrbitrap, elle a été soumise à des tests de résistance aux chocs et aux vibrations. Ceux-ci ont révélé une faiblesse mécanique : la bague séparant les deux électrodes externes de la cellule, constituée de quartz (SiO_2), peut se fissurer lors de fortes vibrations. Ceci peut engendrer une imprécision de la géométrie de la cellule, ce qui résulte en une variation du champ électrostatique piégeant les ions et donc une dégradation des capacités analytiques de l'instrument.

Un autre type de bague séparatrice a été fournie par ThermoFisher Scientific. Celle-ci, constituée d'alumine (Al_2O_3), présente des caractéristiques similaires, avec notamment un coefficient de dilatation thermique proche. Si une cellule Orbitrap équipée d'une bague séparatrice en alumine pourrait être plus résistante aux vibrations et être donc plus adaptée pour un instrument spatial, il faut cependant évaluer l'impact d'une telle modification sur les performances analytiques du CosmOrbitrap. Cette étude est présentée dans la sous-section 3.2.2.

3.2.1 Effet du passage de l'alimentation haute tension commerciale à une alimentation qualifiée TRL5 pour l'alimentation de l'électrode centrale de la cellule Orbitrap

Cette sous-section vise à déterminer les impacts du changement d'alimentation haute tension dédiée à l'électrode centrale de la cellule Orbitrap sur la stabilité des ions dans la cellule Orbitrap et sur deux paramètres clés des spectres en masse, la résolution en masse et l'écart à la masse exacte. Dans ce but, une série d'expériences a été menée à l'aide du LAb-CosmOrbitrap, avec l'alimentation haute tension commerciale TF d'une part et l'alimentation du projet CosmOrbitrap développée pour le spatial actuellement au niveau TRL5 d'autre part. Le reste de la configuration instrumentale est inchangé entre les deux séries d'expériences. Elles ont été effectuées en mode d'ions positifs à l'aide d'un échantillon d'Adénine en poudre ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$, m/z 135,0544 u, Sigma Aldrich, pureté $\geq 99\%$), pressé sur une pastille d'Indium. Le mode d'ions positifs a été choisi pour que l'amplitude des signaux mesurés soit plus grande. Cet échantillon a été sélectionné pour avoir des fragments sur une grande gamme de masse (de 12 à 250) dont la formule chimique et donc la masse théorique est facilement déterminable. En outre, le fait qu'il soit sous forme de poudre augmente la difficulté de l'analyse en raison de la destruction de l'échantillon au cours de l'ionisation ; ceci permet de se rapprocher des conditions de l'étude suivante sur les analogues d'Europe.

3.2.1.1 *Impact sur la stabilité des ions au cours du temps*

Pour déterminer l'impact sur la stabilité des ions de l'alimentation HV du CosmOrbitrap de niveau TRL5 par rapport à celle d'une alimentation commerciale TF de référence, la technique de visualisation décrite dans la sous-section 2.1.3.4 a été utilisée. La transformée de Fourier a été appliquée à 16 fragments du signal successifs correspondant chacun à $1/16^{\text{ème}}$ de la durée du signal mesuré. Le pic correspondant à l'ion $[\text{Ade}+\text{H}]^+$ a été sélectionné et son SNR mesuré pour

chaque fragment du signal. Cette opération a été effectuée sur 4 spectres distincts avec chaque alimentation HV. Les spectres ont été sélectionnés car la même énergie laser a été utilisée pour l'ionisation et les signaux mesurés présentent une amplitude similaire.

La Figure 3-6 montre l'évolution du SNR du pic de l'adénine pseudo-moléculaire $[Ade+H]^+$ en fonction du temps pour chacune des deux alimentations haute tension.

Après un maximum d'amplitude du SNR, situé entre 100 et 200 ms, les deux courbes montrent une décroissance. Cette décroissance se poursuit jusqu'à 600 ms. Cette diminution de l'amplitude correspond à une réduction de la quantité d'ions $[Ade+H]^+$ dans la cellule Orbitrap et par conséquent à une diminution de l'amplitude du signal à la fréquence correspondant à cet ion. Comme précisé auparavant, cette diminution est inhérente au fonctionnement de la cellule Orbitrap, et est décrite dans Makarov, 2000. La similitude des pentes de décroissance des deux courbes montre une similitude de stabilité de l'ion $[Ade+H]^+$ dans la cellule. La fréquence à laquelle l'ion $[Ade+H]^+$ oscille est constante dans les deux cas, un glissement de fréquence aurait pu mener à une résolution dégradée. En outre, le décalage du maximum entre les deux courbes exprime un décalage temporel dans le phénomène de piégeage de l'ion.

Ces données confirment que l'intégration de l'alimentation TRL5 à l'instrument n'a pas affecté la stabilité des ions dans la cellule Orbitrap.

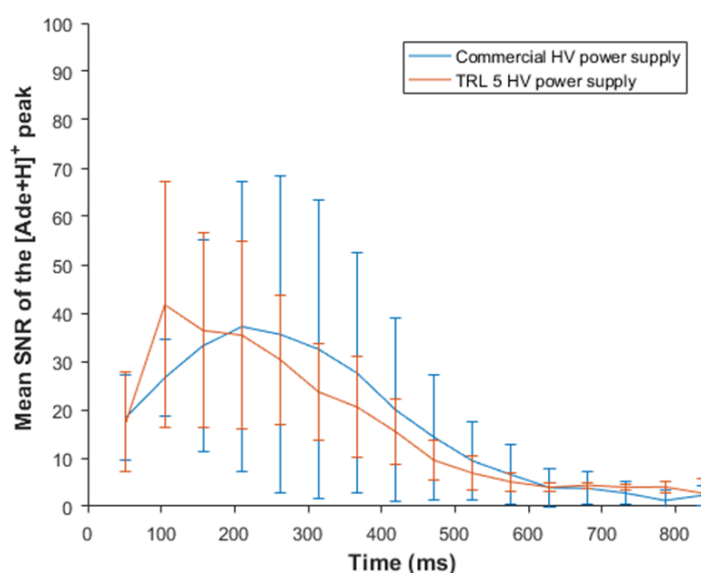


Figure 3-6 : variation du SNR moyen des pics attribués à $[Ade+H]^+$ mesurés à partir de 4 spectres de masse distincts acquis en mode d'ions positifs. Le même montage expérimental a été utilisé pour chaque alimentation HV. La barre d'erreur représente l'écart-type des valeurs à chaque pas de temps. Figure tirée de Cherville et al., soumis.

3.2.1.2 Impact sur les caractéristiques des spectres en masse

Pour déterminer l'impact du changement d'alimentation haute tension sur les caractéristiques des spectres en masse, les mêmes signaux que pour la section 3.2.1.1 ont été repris. Pour étudier ce paramètre, la transformée de Fourier a été effectuée sur toute la longueur du signal, avec application d'une fenêtre de Hann et d'un zero-padding de 3. La calibration a été effectuée sur le pic attribué à l'ion $^{115}\text{In}^+$. Le rapport m/z des pics avec un SNR supérieur à 3 a été comparé aux masses des molécules du type $(\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma + \text{In}_\delta)^+$, avec $\alpha \leq 5$, $\beta \leq 6$, $\delta \leq 5$ et $\gamma \leq 1$. Si l'écart à la masse exact résultant est supérieur à 20 ppm, alors le pic est considéré comme n'étant pas un fragment d'Adénine.

La résolution en masse de tous les pics considérés comme des fragments d'Adénine pour les 8 spectres de masse a été calculée puis reportée sur la Figure 3-7. La droite de décroissance correspondante, issue de l'équation 2-16 a été définie pour chacun des 8 spectres de masse. Une droite correspondant à la moyenne des paramètres des 4 droites issues des données acquises grâce à chacune des alimentations a été reportée sur la Figure 3-7. L'écart à la masse exacte moyen de tous les fragments détectés sur les spectres issus de chacune des alimentations a également été reporté sur la même figure.

Concernant la résolution en masse, les deux droites représentant la loi de décroissance de la résolution pour les deux alimentations sont proches, et chacune est incluse dans la barre d'erreur de l'autre. Le coefficient de dispersion moyen pour les 4 droites issus des données acquises en utilisant l'alimentation commerciale est de 0,54 tandis qu'il est de 0,67 pour les données acquises en utilisant l'alimentation TRL5 du CosmOrbitrap. La dispersion des points est donc inférieure pour les données acquises grâce à l'alimentation commerciale.

Concernant la précision en masse, les deux valeurs moyennes, non représentées sur la figure sont proches de 0. En revanche, la dispersion des points est différente, elle est plus importante pour les données issues de la configuration avec l'alimentation TRL5.

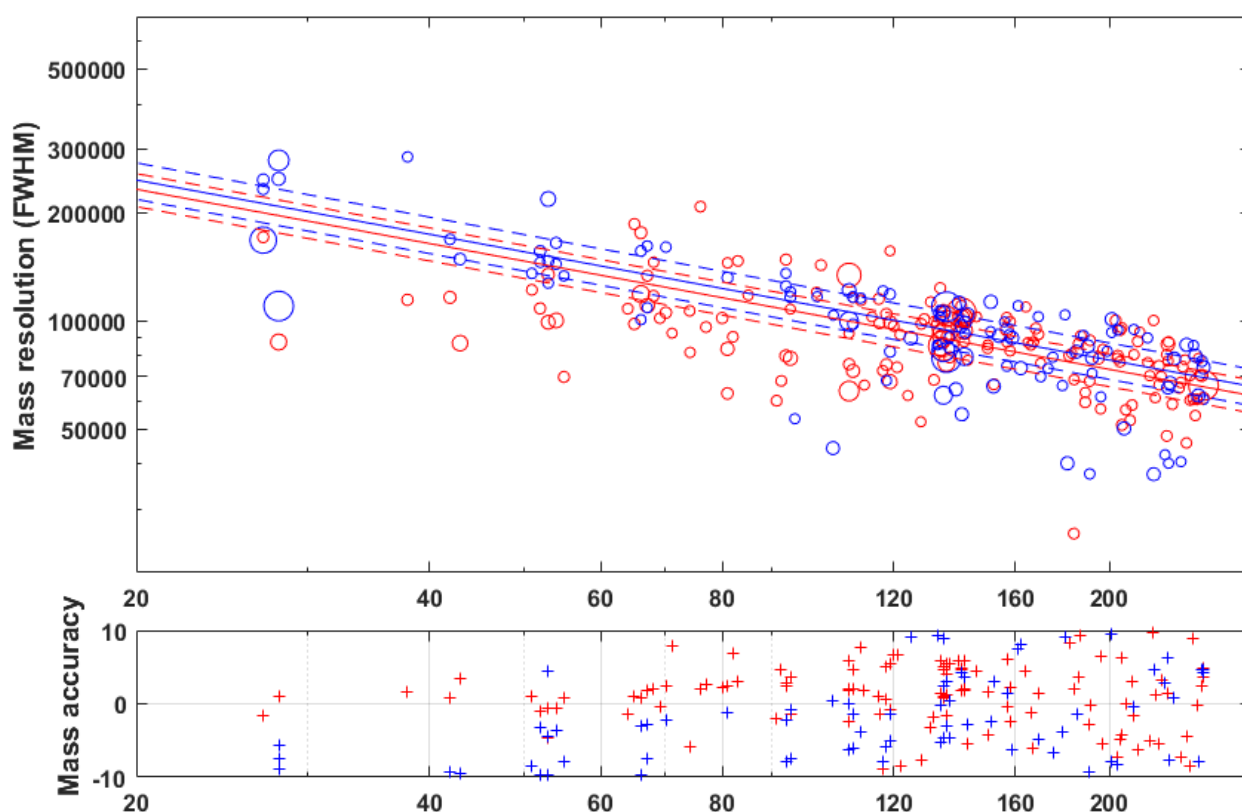


Figure 3-7 : comparaison des performances analytiques du Lab-CosmOrbitrap utilisant les deux types d'alimentation HV pour l'électrode centrale de la cellule Orbitrap.
Panneau supérieur : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur les différents spectres de masse considérés. Les points en bleu sont issus d'analyses avec l'alimentation HV commerciale TF, les points en rouge d'analyses avec l'alimentation HV TRL5 du CosmOrbitrap. La taille des points est proportionnelle au SNR du pic correspondant. Les droites rouge et bleue correspondent respectivement à la loi de décroissance décrite par l'équation 3-5 pour les alimentations HV commerciale et TRL5. Il s'agit des droites moyennées de 4 spectres de masse. Les droites en pointillées rouges et bleus correspondent aux écart-types des droites de décroissance de la couleur correspondante.
Panneau inférieur : écart à la masse exacte des pics détectés sur les 4 spectres de masse issu d'analyses avec l'alimentation HV commerciale TF (en bleu) et celle du CosmOrbitrap à niveau TRL5 (en rouge).

En conclusion, le changement d'alimentation haute tension n'a pas eu d'effet notable sur les caractéristiques des spectres de masse. La résolution en masse moyenne n'est pas significativement différente. Cependant, il est à noter une plus grande variabilité de la résolution en masse lors de l'utilisation de l'alimentation TRL5. La précision en masse est légèrement améliorée lors de l'utilisation de l'alimentation TRL5. Comme pour l'étude précédente, un plus grand nombre de signaux est nécessaire pour conclure sur l'impact du passage de l'alimentation commerciale à l'alimentation TRL5. En outre, l'aspect quantitatif n'a pas été abordé ici en raison de la grande variabilité des intensités relatives des pics dans un spectre acquis grâce à un échantillon d'Adénine. Une étude similaire avec un échantillon d'Etain, qui présente de nombreux pics d'intensité relative constante, a été effectuée par l'ingénieur en charge du développement du

dispositif pour conclure sur l'impact de cette modification de prototype sur les mesures quantitatives.

Ces données permettent de constater que l'utilisation de l'alimentation TRL5 spécialement développée pour les applications spatiales n'a pas d'impact significatif sur la stabilité des ions et sur les données scientifiques issues de l'instrument.

3.2.2 Effet du changement du matériau constituant la bague séparant les deux électrodes externes de la cellule Orbitrap

Cette sous-section vise à déterminer l'impact du changement du matériau constituant la bague séparatrice de la cellule Orbitrap sur les performances de l'analyseur en masse CosmOrbitrap.

Dans ce but, deux séries d'expériences ont été menées. Le LAB-CosmOrbitrap a été utilisé dans la configuration décrite précédemment, en utilisant l'alimentation développée pour le spatial pour générer la tension de l'électrode centrale de la cellule Orbitrap. Dans les deux séries d'expériences, l'instrument a été utilisé en mode d'ions positifs pour analyser un échantillon d'Adénine en poudre ($C_5H_5N_5$, $M = 135,0544$, Sigma Aldrich, pureté $\geq 99\%$), pressé sur une pastille d'Indium. Comme pour l'étude sur l'impact du changement d'alimentation présentée dans la sous-section précédente, l'Adénine a été sélectionnée car il est possible d'obtenir des fragments sur la gamme de masse de 12 à 250 et les analyses sont facilement répétables. La première série d'expériences a été effectuée avec une cellule Orbitrap équipée d'une bague séparatrice en quartz. 160 spectres ont été enregistrés. La seconde série d'expériences a été effectuée avec la même cellule Orbitrap, mais équipée d'une bague séparatrice en alumine. Cette seconde série a permis l'enregistrement de 112 spectres. Pour cette seconde série, il a été nécessaire d'ouvrir les chambres à vide pour effectuer le changement de bague séparatrice et de répéter la procédure d'alignement de la cellule avec l'optique ionique. Cependant, la procédure d'alignement est suffisamment robuste pour qu'il n'y ait pas de modification des performances analytiques après celle-ci, et l'instrument a été mis en pompage un temps suffisant pour revenir au niveau de vide mesuré lors de la première série d'expériences, de l'ordre de 7.10^{-9} mbar dans la chambre à vide contenant la cellule Orbitrap.

Les signaux obtenus ont tous été traités de la même manière. Afin de ne pas réduire l'amplitude des pics correspondant à des fréquences qui ne seraient présentes qu'aux extrémités des signaux, une fenêtre d'apodisation rectangulaire a été appliquée. Les spectres en fréquence

résultant de la transformée de Fourier rapide ont ensuite été calibrés sur le pic de fréquence 643 kHz, attribué à la masse de l'ion $^{115}\text{In}^+$. Sur les spectres en masse, les pics ont été sélectionnés s'ils présentent un SNR supérieur à 3 et un écart à la masse exacte inférieur à 20 ppm après qu'une formule chimique leur ait été attribuée selon la procédure décrite dans la sous-section 3.2.1.2.

Pour chaque pic ainsi sélectionné sur chaque spectre en masse des deux séries d'expériences, la résolution en masse et l'écart à la masse exacte a été mesuré (Figure 3-8). Les caractéristiques des pics correspondant au même ion détecté sur plusieurs spectres dans la même série d'expérience ont été moyennées pour obtenir la résolution moyenne des pics sélectionnés et correspondant à une même formule chimique en fonction de la masse. Cette résolution moyenne a été calculée pour les deux séries d'expérience et représentée sur le panneau supérieur de la Figure 3-8. La loi de décroissance de la résolution en masse en fonction de la masse, définie dans Makarov, 2000 et Perry *et al.*, 2008 a été appliquée aux deux jeux de données. La courbe de la résolution maximum pour un signal de la durée considérée (832 ms échantillonné à 5 MHz) a également été représenté. L'écart à la masse exacte des mêmes pics a été calculé et moyenné de la même manière. Il est représenté en fonction du rapport m/z sur le panneau inférieur. La moyenne des écarts à la masse exacte est représentée sous forme de droite pleine, les droites en pointillés correspondent à l'écart-type de cette moyenne.

Les deux droites de décroissance de la résolution en masse en fonction de la masse correspondant aux deux séries d'expériences sont très proches. Le coefficient de dispersion des points, non représenté, est supérieur pour les points issus des expériences effectuées avec la cellule Orbitrap équipée de la bague en alumine.

Concernant l'écart à la masse exacte, les deux jeux de données présentent une moyenne très proche de 0. Cependant, pour ce paramètre également, la dispersion des données issues de la série d'expériences effectuées avec la cellule Orbitrap équipée de la bague de séparation en alumine est plus grande.

Ces deux séries d'expériences permettent de constater que le changement de bague séparatrice de la cellule Orbitrap n'a pas d'effet significatif sur les performances analytiques du CosmOrbitrap. Une plus grande variabilité des valeurs issues des expériences effectuées en utilisant la bague séparatrice en alumine est à noter. Cette différence peut provenir de plusieurs paramètres : tout d'abord, il est possible que la bague en alumine induise une plus grande variabilité des paramètres quantifiant les performances analytiques en fonction de la masse. Il est également possible que la différence dans le nombre de signaux analysés (160 avec la bague en quartz contre 112 avec la bague en alumine) soit à l'origine de cette différence. Enfin, même si l'échantillon analysé est le même pour les deux séries, l'état de surface de celui-ci est variable car

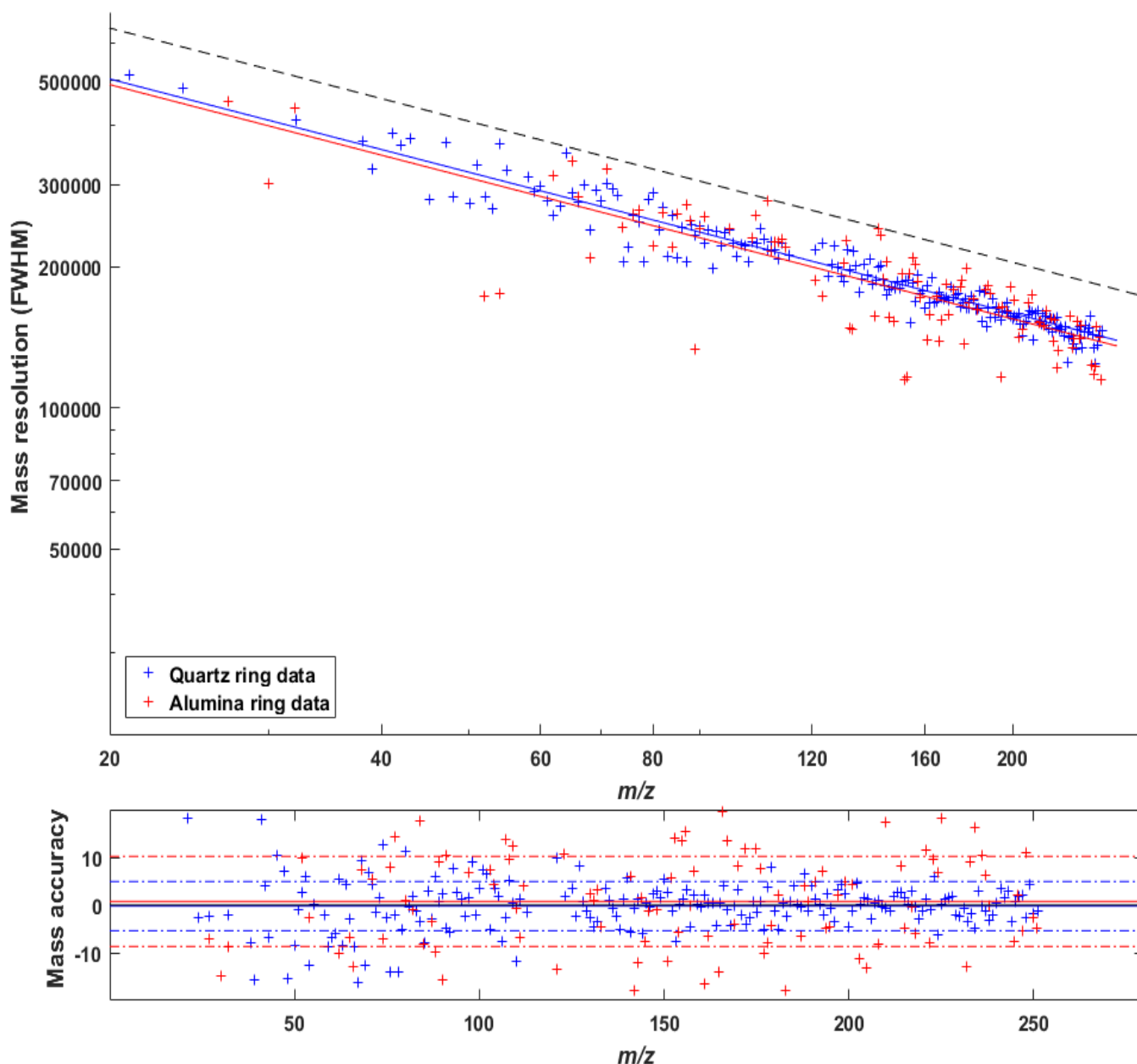


Figure 3-8 : comparaison des performances analytiques du LAB-CosmOrbitrap utilisant les deux bagues séparatrices des électrodes externes de la cellule Orbitrap.
 Panneau supérieur : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) moyenne des pics détectés de même attribution chimique des différents spectres de chaque série d'expériences effectuée en fonction du rapport m/z . Les points en bleu correspondent aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant une cellule Orbitrap équipée d'une bague séparatrice en quartz, les points en rouge aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant la même cellule équipée d'une bague séparatrice en alumine. Les droites bleue et rouge correspondent respectivement à la loi de décroissance décrite par l'équation 3-5 pour les séries d'expériences effectuée avec la bague séparatrice en quartz et celle effectuée avec la bague séparatrice en alumine. La droite en pointillés noirs correspond à la résolution maximale pour un signal de 832 ms échantillonné à 5 MHz.
 Panneau inférieur : écart à la masse exacte moyen des mêmes pics en fonction du rapport m/z . Les points en bleu correspondent aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant une cellule Orbitrap équipée d'une bague séparatrice en quartz, les points en rouge aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant la même cellule équipée d'une bague séparatrice en alumine. Les droites pleine rouge et pleine bleue correspondent respectivement à la valeur d'écart à la masse exacte des valeurs issues de la série d'expériences effectuée avec la bague séparatrice en quartz et à la valeur d'écart à la masse exacte des valeurs issues de la série effectuée avec la bague séparatrice en alumine. Les droites en points-pointillés correspondent à l'écart-type des valeurs par rapport à la moyenne ; les couleurs des droites en points-pointillés suivent le même code couleur que les droites pleines.

détruit par le système d'ionisation. Cette variabilité de l'échantillon, inhérente au fonctionnement de l'instrument LAb-CosmOrbitrap lors de l'analyse d'échantillons sous forme de poudre, peut amener à une variabilité dans les signaux résultants, et donc à une variabilité des paramètres des spectres en masse entre les différentes expériences.

Ces données permettent de valider que l'utilisation d'une bague séparatrice en alumine pour la cellule Orbitrap n'a pas d'impact sur les performances de l'analyseur en masse CosmOrbitrap.

3.3 DETECTION DE MOLECULES ORGANIQUES A L'AIDE L'INSTRUMENT LAB-COSMORBITRAP

Si le développement instrumental de l'analyseur/détecteur en masse CosmOrbitrap passe par de nombreuses études de performances pour caractériser l'instrument, l'instrument LAb-CosmOrbitrap est également utilisé pour des études sur des échantillons d'intérêt planétologiques ou astrobiologiques. Une étude concernant l'analyse des analogues des aérosols de Titan, a été présentée dans le manuscrit de thèse de L. Selliez. Dans le cadre de mes travaux de thèse, une étude a été effectuée pour montrer les capacités de détection de l'instrument LAb-CosmOrbitrap dans sa configuration dite TRL5 (PA, HV, cellule Orbitrap modifiée pour consolidation au spatial et son maintien mécanique) sur des échantillons analogues à la surface d'Europe. Ces travaux visent notamment à identifier l'impact des sels de Magnésium et de Sodium sur la détection et l'identification de molécules organiques d'intérêt astrobiologique.

3.3.1 Échantillons étudiés

Europe est une lune de Jupiter caractérisée par une surface glacée peu cratérisée, indiquant une activité tectonique au sein de sa croûte (Bierhaus *et al.*, 2009). Les données issues de la mission NASA/Galileo ainsi que celles obtenues par les télescopes terrestres ont permis de contraindre la composition de la surface d'Europe. Les spectres de l'instrument Near Infrared Mapping Spectrometer (NIMS, PI : R. Carlson) sont proches de ceux de sels minéraux hydratés tels que sulfate de Magnésium et carbonate de Sodium. (Carlson *et al.*, 2005; McCord *et al.*, 1998). Les bandes sombres de la surface d'Europe pourraient correspondre à des dépôts d'évaporites issues d'une couche d'eau liquide sous-jacente. Des études ultérieures ont visé à identifier l'origine de ces sels ; ils peuvent être la signature chimique de l'océan global situé sous la croûte glacée, ou

bien être des produits de réactions radiolytiques engendrées par les ions soufrés provenant de la lune Io (Brown and Hand, 2013). Si les sulfates sont présents en surface, la comparaison entre composition chimique et unités géomorphologiques indique qu'ils sont vraisemblablement issus d'espèces chlorées endogènes (Ligier *et al.*, 2016). Les cations détectés sont majoritairement le Sodium et le Magnésium (McCord *et al.*, 1998).

Les échantillons choisis comme premiers analogues de la surface d'Europe sont un mélange de deux sels, NaCl et MgSO₄, détectés comme potentiellement présents à la surface d'Europe. La forme anhydre a été privilégiée pour des raisons instrumentales : lors de l'analyse avec l'instrument LAB-CosmOrbitrap, l'échantillon est placé dans une chambre à vide. Or, du fait de la très faible pression, de l'ordre de 10⁻⁸ mbar, l'utilisation de minéraux hydratés provoquerait un processus de dégazage, l'eau contenue dans l'échantillon passerait en phase gazeuse. Dans ce cas, l'augmentation de la pression partielle en H₂O provoquerait une augmentation de la pression au sein de l'instrument, ce qui réduirait l'efficacité de la transmission des ions par l'optique ionique et les performances analytique de la cellule Orbitrap. Cependant, l'utilisation d'un dispositif permettant de réduire la température d'un échantillon permettrait d'éviter ce dégazage.

Ces échantillons ont été mélangés avec des molécules d'intérêt astrobiologique. Parmi les bioindicateurs moléculaires, les peptides et les bases de l'ADN possèdent un intérêt particulier pour déceler de potentiels processus biochimiques dans le Système Solaire (Neveu *et al.*, 2018). L'adénine, une des bases azotées présentes dans l'intégralité du monde du Vivant, est un composé utilisé comme référence pour le développement du CosmOrbitrap, notamment dans les différents travaux présentés dans la section 3.2. Pour cette étude, une des molécules étudiées est un nucléoside, c'est-à-dire une base de l'ADN liée à un pentose. Les nucléosides sont à la fois des composés de l'ADN, mais également des produits des voies métaboliques génératrices d'énergie quand elles sont liées à un triphosphate. Le nucléoside choisi est l'adénosine (C₁₀H₁₃N₅O₄, *m/z* 267,0964 u), dont la structure est illustrée par la Figure 3-9a. Il s'agit d'une molécule d'adénine (C₅H₅N₅, *m/z* 135,0544 u) liée à une molécule de ribose (C₅H₁₀O₅, *m/z* 150,0526 u). Le peptide choisi pour cette étude est un dipeptide constitué de deux acides aminés de faible masse, la leucine (Leu, C₅H₉NO₂, *m/z* 115,0631 u) et la proline (Pro, C₆H₁₃NO₂, *m/z* 131,0943 u). Ces deux acides aminés sont protéinogènes. Le peptide résultant, proline-leucine (ProLeu, C₁₁H₂₀N₂O₃, *m/z* 228,1469 u), est illustré par la Figure 3-9b. Ces deux molécules choisies sont facilement hydrolysées en contact avec l'eau, reformant adénine et ribose pour la première, proline et leucine pour la seconde. Leur détection constitue donc un indice fort de la présence de processus biochimiques et sont particulièrement délicates à détecter (Neveu *et al.*, 2018).

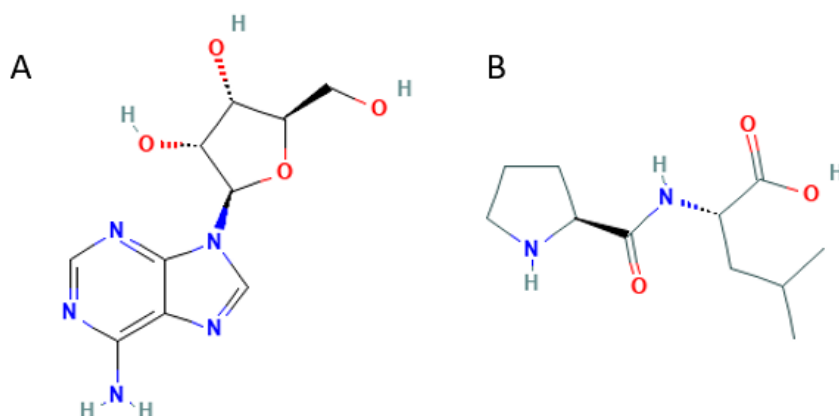


Figure 3-9 : structures de la molécule (A) d'adénosine et (B) de proline-leucine, tirées de la bibliothèque PubChem.

Les deux échantillons étudiés ici sont :

- un mélange de proline-leucine (pureté > 99 %, provenance Sigma-Aldrich, 10 % en masse d'échantillon totale) et de sulfate de Magnésium (pureté > 99,5 %, provenance Sigma-Aldrich, 90 % en masse d'échantillon totale)
- un mélange d'adénosine (pureté > 99 %, provenance Sigma-Aldrich, 10 % en masse d'échantillon totale), de chlorure de Sodium (pureté > 99,5 %, provenance Sigma-Aldrich, 45 % en masse d'échantillon totale) et de sulfate de Magnésium (pureté > 99,5 %, provenance Sigma-Aldrich, 45 % en masse d'échantillon totale).

Tous les composés ont été mélangés sous forme de poudre, puis pressés sur une surface d'Indium. Un porte-échantillon ainsi préparé est illustré en Figure 3-10. Un échantillon d'adénosine seule a également été préparé à des fins de comparaison.



Figure 3-10 : photographie de la surface du porte-échantillon d'adénosine et de sulfate de Magnésium.

3.3.2 Analyse du mélange proline-leucine et MgSO_4

L'analyse a été réalisée en mode ion positif, une fonction d'apodisation de Hanning a été appliquée au signal, ainsi qu'un zéro-padding de 3. La transformée de Fourier a été appliquée sur la plage de temps de 10 à 838 ms.

L'attribution des pics du spectre ayant un SNR supérieur à 3 a été effectuée. Pour cela, les masses des molécules de type $[C_\alpha H_\beta N_\gamma O_\delta + In_\epsilon]^+$, avec $\alpha \leq 16$, $\beta \leq 30$, $\gamma \leq 6$ et $\epsilon \leq 3$ ont été calculées. Ces masses théoriques ont ensuite été comparées à la masse du maximum des pics dont le SNR supérieur à 3. La masse théorique la plus proche de celle représentée par le maximum du pic est attribuée au pic. L'écart à la masse exacte a ensuite été calculée.

Le spectre de la Figure 3-11 montre le résultat de l'analyse. Les formules chimiques correspondant à l'ion pseudomoléculaire, ainsi qu'à l'adduit $[ProLeu + In]^+$ ont été attribuées aux pics correspondants. De même, les ions $[Pro + H]^+$ et $[Leu + H]^+$ sont détectés. L'écart à la masse exacte de ces détections est inférieur à 5 ppm. Les ions Magnésium sont détectés, mais il n'y a pas de détection de sulfate en mode d'ions positifs qui sont eux visibles en mode d'ions négatifs. Alors que les adduits $[M + In]^+$ peuvent être détectés, il n'y a pas d'adduits $[M + Mg]^+$ visibles.

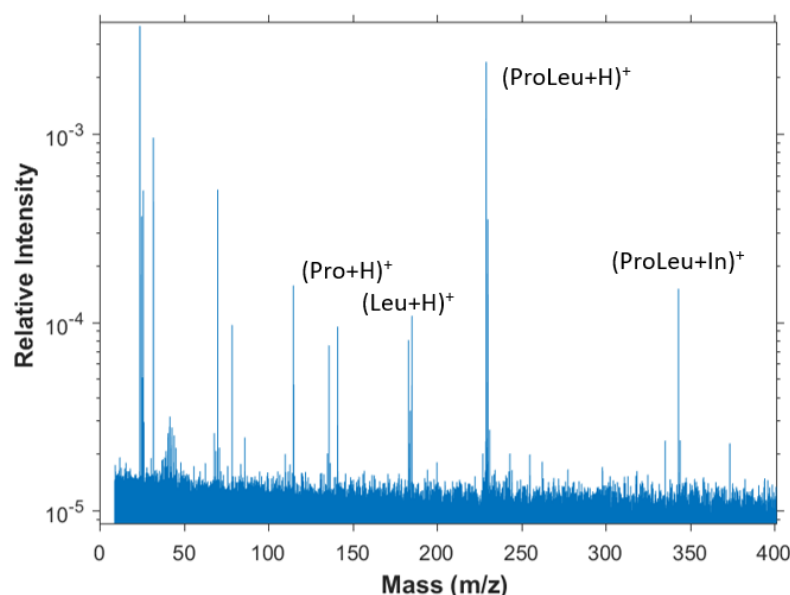


Figure 3-11 : spectre de masse de l'échantillon ProLeu + $MgSO_4$ enregistrées avec le LAB-CosmOrbitrap dans sa configuration TRL5. La FFT a été appliquée sur le signal entre 10 et 838 ms, issu d'un tir laser unique. Les pics correspondant au peptide, à son adduit avec In et aux acides aminés qui le constituent ont été mis en évidence. Figure tirée de Cherville et al., soumis.

Ce résultat nous montre que la configuration laser-CosmOrbitrap permet de détecter des peptides ainsi que les acides aminés qui les composent en une seule expérience, malgré la présence de sels dans l'échantillon. Les spectres de masse obtenus sont suffisamment précis pour permettre une identification chimique avec un faible écart entre la masse exacte et la masse mesurée. Le sulfate de Magnésium ne semble pas faire d'adduits avec les fragments de ProLeu. Un instrument spatial compact de spectrométrie de masse laser incluant le CosmOrbitrap sans C-trap

est capable de détecter des peptides dans un mélange de sel analogue à ceux détectés à la surface d'Europe.

3.3.3 Effet de la présence de sel pour la détection d'un échantillon organique

Afin d'étudier les effets de la présence de sels analogues à ceux détectés à la surface d'Europe sur la détection d'un composé organique avec le LAb-CosmOrbitrap, l'échantillon d'adénosine mélangé aux sels analogues à la surface d'Europe a été analysé en mode d'ions positifs et négatifs.

Les mêmes paramètres de traitement du signal que dans la section 3.3.2 ont été appliqués. Les résultats sont présentés sous forme de défaut de masse par rapport à la masse exacte.

La Figure 3-12a présente les résultats obtenus sur l'échantillon d'adénosine sans sels en mode d'ions positifs. Il est possible de distinguer trois familles de pics en fonction de leur défaut de masse : les pics correspondant aux fragments d'adénosine, ceux correspondant aux fragments avec un adduit d'Indium, et ceux correspondant aux fragments avec un adduit 2In. Les pics correspondant à des fragments caractéristiques tels que $[Ade+H]^+$ sont détectés, avec et sans adduits.

La Figure 3-12b montre les résultats obtenus sur l'échantillon d'adénosine avec les sels. Il est possible de faire la même distinction par familles. Les fragments organiques détectés avec l'échantillon d'adénosine pure sont également détectés, tels que $[Ade+H]^+$ mais il n'y a pas de détection des ions $[adénosine+H]^+$ ou $[adénosine+In]^+$. Cependant, certaines différences sont notables : malgré la détection de Na^+ et Mg^+ , il n'y a pas d'adduits avec ces ions métalliques ; de plus, les fragments organiques avec les plus grands rapports m/z , notamment l'ion pseudomoléculaire, ne sont plus détectés. Les ions de plus faible masse sont présents dans les deux cas.

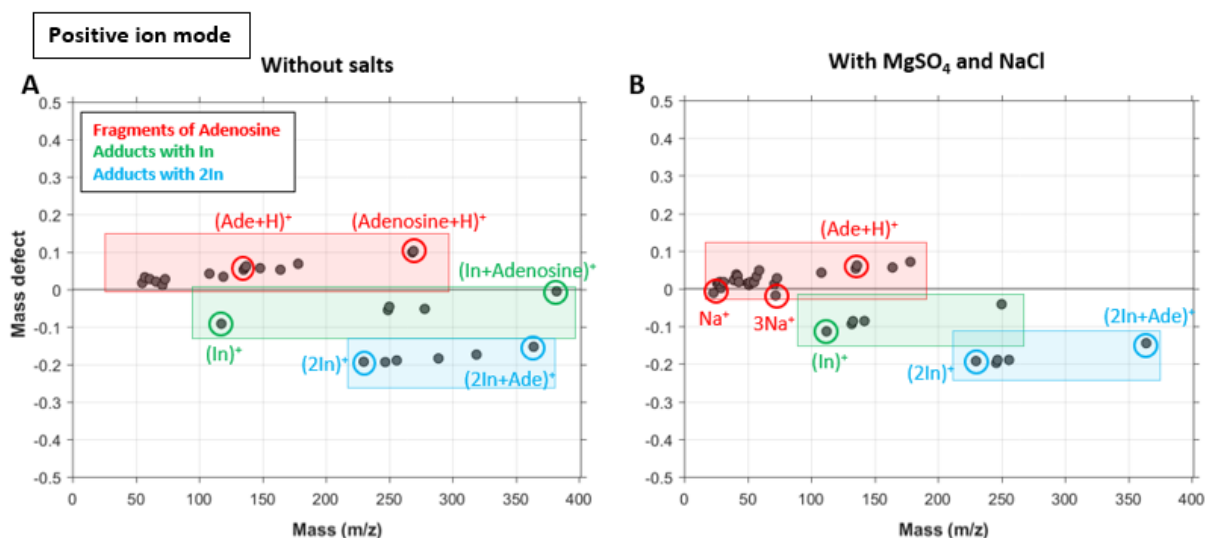


Figure 3-12 : défaut de masse des pics détectés en fonction de m/z dans les échantillons d'adénosine pure et d'adénosine + $MgSO_4$ + $NaCl$. La FFT a été appliquée sur les signaux entre 10 et 838 ms. Le panneau A correspond à l'analyse en mode d'ions positifs de l'échantillon d'adénosine pure ; le panneau B à l'analyse en mode d'ions positifs de l'échantillon d'adénosine + $MgSO_4$ + $NaCl$. Les pics caractéristiques tels que le pic pseudomoléculaire, le pic $[Ade+H]^+$, les adduits avec In, Na^+ ont été mis en évidence, ainsi que les groupes correspondant aux différents types d'adduits.

En mode négatif, l'analyse d'adénosine pure (Figure 3-13a) nous donne d'autres informations. Aucun adduit n'est détecté, et aucun ion de m/z supérieur à $[Ade-H]^-$ n'est visible. Cependant, une plus grande diversité de fragments de faible masse est visible. La Figure 3-13a montre ces résultats.

Lors de l'analyse d'adénosine en présence de sels (Figure 3-13b), aucun adduit n'est détecté, et aucun ion avec un m/z supérieur à $[Ade-H]^-$. Peu de différences sont visibles avec l'échantillon sans sels. Si Cl^- est clairement visible, il n'y a pas d'adduits avec cet ion. En général, les mêmes ions sont détectés, bien que certains ne soient pas visibles dans cette situation. Le spectre montre moins de pics, près de la moitié des ions détectés avec l'échantillon d'adénosine pure ne sont pas détectés avec cet échantillon.

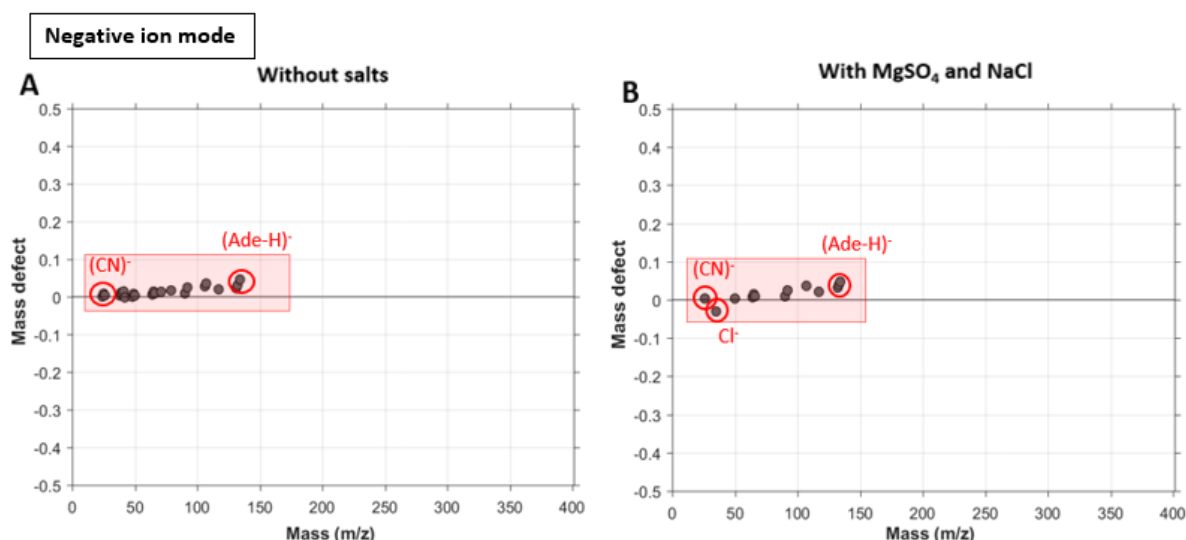


Figure 3-13 : défaut de masse des pics détectés en fonction de m/z dans les échantillons d'adénosine pure et d'adénosine + MgSO₄ + NaCl. La FFT a été appliquée sur les signaux entre 10 et 838 ms. Le panneau A correspond à l'analyse en mode d'ions négatifs de l'échantillon d'adénosine pure ; le panneau B à l'analyse en mode d'ions négatifs de l'échantillon d'adénosine + MgSO₄ + NaCl. Les pics caractéristiques tels que le pic pseudomoléculaire, Cl⁻ et CN⁻ ont été mis en évidence.

Ces résultats montrent que le LAB-CosmOrbitrap dans sa configuration TRL5 nous permet de détecter un dipeptide et les acides aminés qui le composent. Les performances de l'instrument nous permettent de séparer facilement les ions organiques des adduits métalliques. La présence de sels ne modifie pas les capacités de détection de l'instrument, mais semble favoriser le processus de fragmentation. L'ajout de sels dans l'échantillon peut induire une plus grande concentration d'ions dans le faisceau d'ions, ce qui peut entraîner un nombre de collisions plus élevé. Cependant, ces observations nécessitent des travaux complémentaires, comme l'étude d'échantillons avec une concentration en sels différente, pour conclure sur ce sujet.

Dans ce cas, les modes ioniques positif et négatif sont complémentaires, le mode positif permet une identification sans équivoque de la molécule initialement présente, tandis que le mode négatif apporte des informations sur les ions de faible masse créés lors de l'ablation.

Les résultats présentés montrent également qu'un instrument de spectrométrie de masse de type laser-CosmOrbitrap utilisé dans le cadre d'analyses *in situ* des mondes océaniques est capable de détecter des molécules pertinentes pour les études astrobiologiques même si elles sont mélangées à des matrices salines. Ses données peuvent être utilisées pour l'attribution chimique, donnant une identification non ambiguë des composés détectés.

CHAPITRE 4 PREMIERS RESULTATS DE L'INSTRUMENT OLYMPIA

La mission NASA/Europa Clipper, dont le lancement est prévu en octobre 2024, est une mission d'exploration spatiale dont l'objectif est la caractérisation détaillée d'Europe, une des lunes de Jupiter. Cette lune est composée d'un noyau rocheux surmonté d'un océan global liquide et d'une croûte de glace d'une épaisseur estimée à quelques dizaines de kilomètres (Sotin and Tobie, 2004). Sa structure interne en fait un des corps habitables du Système Solaire. Grâce à la présence d'activité hydrothermale supposée à l'interface entre le noyau rocheux et l'océan global, les trois piliers de l'habitabilité, c'est-à-dire l'eau liquide, les éléments nécessaires à l'émergence et au maintien de la vie, et une source d'énergie, sont réunis (Hand *et al.*, 2020; Lunine, 2017).

Pour explorer ce corps particulier du Système Solaire, neuf instruments ont été sélectionnés pour faire partie de la charge utile de la sonde de la mission NASA/Europa Clipper. Un des instruments de spectrométrie de masse sélectionné pour cette mission, l'expérience SUDA (SURface Dust Analyzer ; PI : Sacha Kempf), analysera la composition chimique des grains de poussières et des particules glacées éjectées de la surface et mises en orbite autour d'Europe. Cet instrument est une version améliorée de l'instrument CDA (Cassini Dust Analyzer), décrit dans le Chapitre 1. Ce spectromètre de masse va collecter et ioniser les poussières hypervéloces par impact avant de les analyser.

L'une des méthodes de calibration de l'instrument SUDA, et aussi de compréhension ultérieure de ses données de vol, est la spectroscopie de masse par désorption et ionisation par faisceau liquide induite par laser (LILBID pour Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption, Charvat and Abel, 2007; Postberg *et al.*, 2011, 2009) ; l'autre méthode étant l'ablation laser à deux couleurs couplée à la spectrométrie de masse (2S-LAIMS, pour 2 Step – Laser Ablation and Ionization Mass Spectrometry, Gudipati and Yang, 2012; Yang and Gudipati, 2014). La méthode d'ionisation LILBID couplée à un analyseur en masse de type temps de vol a été utilisée pour simuler la fragmentation de particules glacées induite par des impacts hypervéloces à différentes vitesses d'impact. L'expérience LILBID a été un atout précieux pour l'interprétation des données issues de l'instrument CDA présent à bord de la sonde Cassini (Postberg *et al.*, 2018b, 2011, 2009).

Les analyseurs en masse de l'instrument SUDA et de l'expérience LILBID sont des temps de vol (TOF) de laboratoire offrant une résolution en masse limitée. Afin d'obtenir des spectres de calibration à haute résolution, une collaboration entre C. Briois, F. Postberg (Freie Universität Berlin, Allemagne), et S. Kempf (Laboratory of Atmospheric and Space Physics, Boulder, Etats-Unis) a été entreprise. Le cœur du projet est de connecter un dispositif intégrant un analyseur en

masse de type Orbitrap™ à la place du TOF traditionnel utilisé sur l'expérience LILBID. L'accès à une plus grande résolution en masse sera essentiel pour la caractérisation des composés organiques complexes potentiellement présents à la surface d'Europe. Ce développement a pour but de contribuer à l'élaboration d'une bibliothèque de spectres pour l'environnement d'Europe.

Afin de répondre à cet objectif, le besoin de développer un second dispositif a été soulevé. Les exigences et contraintes de ce nouveau banc ont été définies afin de répondre à l'objectif d'interfaçage à la source d'ionisation LILBID existante, mais aussi pour fonctionner de façon indépendante grâce à d'autres sources d'ionisation. Un nouveau dispositif compact, modulable et transportable, baptisé OLYMPIA (*Orbitrap anaLYseur MultiPle IonisAtion*) permettant la connexion de différents modes d'ionisations a donc été développé en majeure partie par J. Zabka (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Rép. Tchèque), invité pour un séjour de recherche d'un an au LPC2E de 2017 à 2018. De leur côté, une équipe du Leibniz Institute of Surface Engineering (IOM, Leipzig, Allemagne), constituée de B. Abel, A. Charvat et F. Stolz a réalisé une interface modifiée du dispositif LILBID pour permettre l'intégration du module d'analyse en masse OLYMPIA.

La conception globale d'OLYMPIA a été réalisée en mettant l'accent sur une mise en œuvre rapide et financièrement moins exigeante qu'un développement à haut niveau TRL. OLYMPIA est un instrument incluant un analyseur/détecteur en masse Orbitrap et il utilise une optique ionique directement connectée à la cellule Orbitrap sans module C-trap - à l'instar du dispositif LAb-CosmOrbitrap. J. Zabka conçu cette optique pour être adaptable à diverses sources d'ionisation, qu'elles soient pulsées ou continues. Le logiciel de contrôle d'OLYMPIA a été conçu par B. Gaubicher du LPC2E (Orléans, France).

Une partie de ma thèse a été consacrée à l'optimisation du développement d'OLYMPIA, ce deuxième instrument de laboratoire de spectrométrie de masse, et tout particulièrement de son utilisation avec deux sources d'ionisations différentes : une source par impact électronique (EI pour Electron Impact) pour des échantillons gazeux et la source LILBID pour des échantillons liquides. L'analyse d'un échantillon liquide dans un dispositif sous vide est un réel défi, la pression dans l'enceinte à vide accueillant la cellule Orbitrap devant rester la plus basse possible. D'autres sources d'ionisation sont en cours de développement pour l'instrument OLYMPIA, notamment une source par ablation laser similaire à celle du prototype LAb-CosmOrbitrap.

Afin d'optimiser le réglage de l'optique ionique développée pour ce projet, une première configuration avec une source d'ionisation par impact électronique a été élaborée, permettant

l'analyse de gaz. Cette configuration est idéale pour optimiser la transmission des ions à l'analyseur en masse et pour vérifier son bon fonctionnement.

4.1 DESCRIPTION DE L'INSTRUMENT EI-OLYMPIA

La Figure 4-1 présente le rack de l'instrument OLYMPIA fonctionnant avec un dispositif d'ionisation par impact électronique (EI). La Figure 4-2 en présente le schéma fonctionnel.

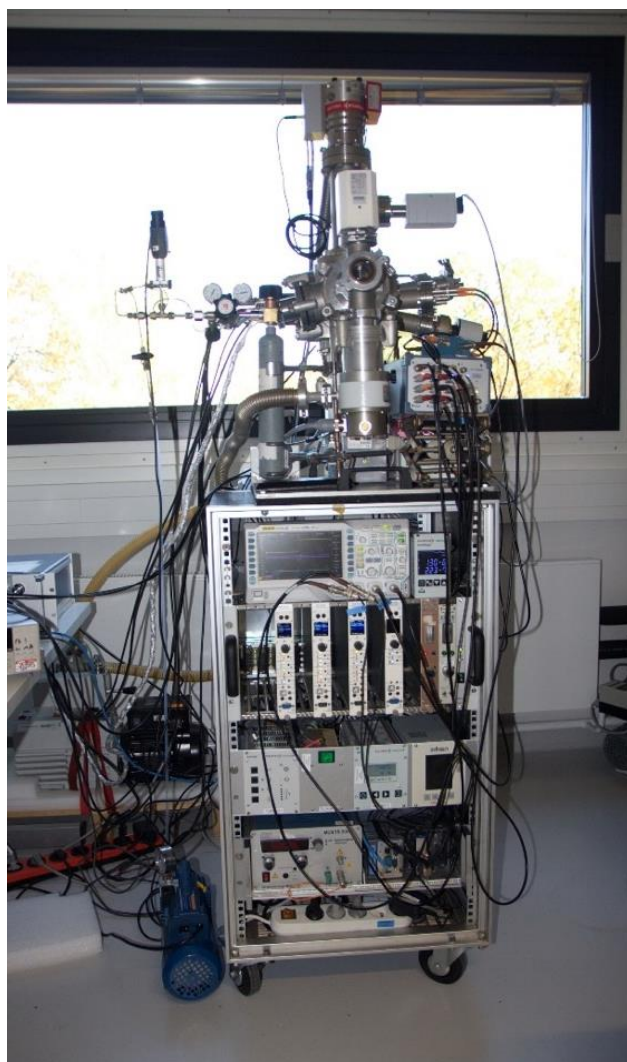


Figure 4-1 : Photographie de l'instrument EI-OLYMPIA, l'expérience OLYMPIA fonctionnelle équipée ici d'un système d'ionisation par Electron Impact (EI) et connectée à un système d'introduction de gaz. (crédit photo : B. Gaubicher ; photo prise lors d'une campagne de tests à l'IOM de Leipzig)

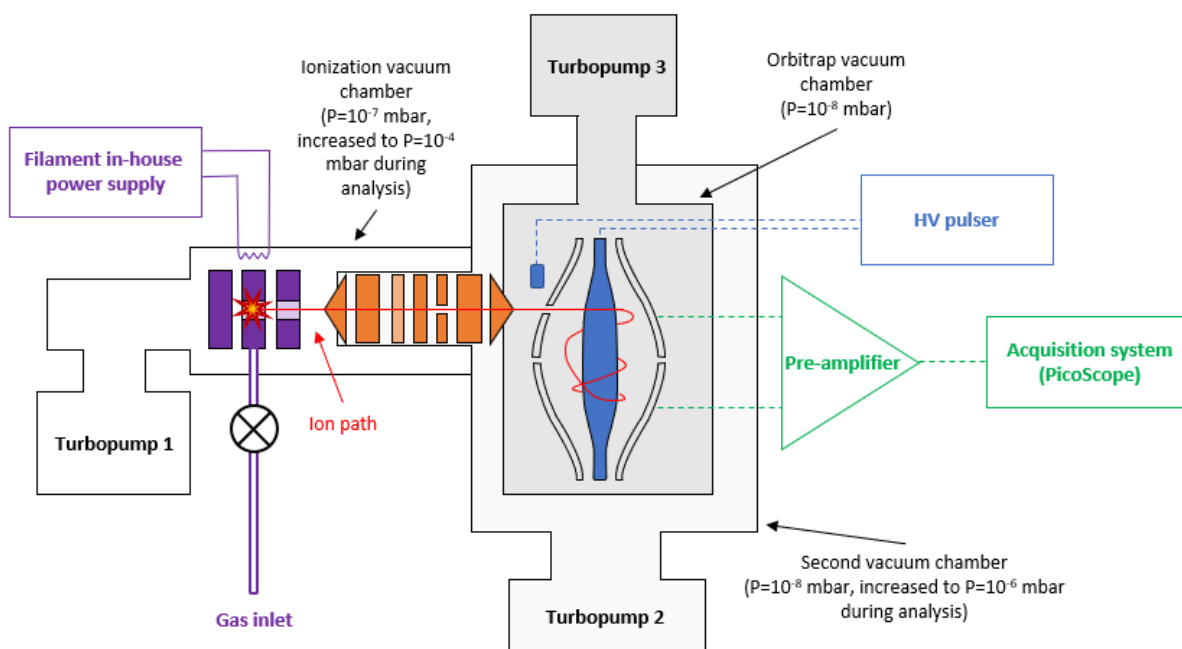


Figure 4-2 : schéma fonctionnel de l'instrument EI-OLYMPIA. Les éléments en violet concernent le système d'ionisation, les éléments en orange l'optique ionique, les éléments en bleu l'analyseur en masse et les éléments en vert le système d'acquisition. Le niveau de gris dans les enceintes à vide représente la pression, plus élevée lorsque le gris est plus clair.

L'instrument EI-OLYMPIA est constitué de plusieurs modules différents :

- un système d'introduction d'échantillons gazeux, constitué d'une microfuite que l'on peut facilement relier à une bouteille de gaz équipée d'un détendeur ou d'un élément de verrerie pour l'étude de la pression de vapeur saturante d'un composé liquide (en violet sur la Figure 4-2)
- une cellule d'ionisation par impact électronique développée spécialement pour cet instrument (en violet sur la Figure 4-2)
- une optique ionique composée de plusieurs lentilles et des boîtiers haute tension nécessaire à leur alimentation (en orange sur la Figure 4-2)
- une partie analytique composée d'une cellule Orbitrap commerciale, d'un pré-amplificateur commercialisé par ThermoFisher, une alimentation haute tension commerciale ISEG commutée par un switch CGC Instruments
- un système d'acquisition des données utilisant un PicoScope commercial

Tous ces éléments sont intégrés à un rack permettant de déplacer l'instrument (Figure 4-1).

Une partie des éléments de l'instrument EI-OLYMPIA est incluse dans un système d'enceintes à vide, indiqué sur la Figure 4-2. Celui-ci comporte trois enceintes permettant un pompage différentiel efficace, nécessaire pour permettre de préserver une très faible pression au

niveau de l'analyseur en masse tout en injectant l'échantillon sous forme de gaz. La première chambre à vide accueille la source d'ionisation. Elle est maintenue à 10^{-7} mbar (Turbopump 1 sur la Figure 4-2, Pfeiffer TMH 065), mais la pression augmente jusqu'à 10^{-4} mbar durant l'analyse à cause de l'injection du gaz. Elle ne communique avec la deuxième chambre à vide que par l'optique ionique. Cette deuxième chambre à vide est maintenue à 10^{-8} mbar (Turbopump 2 sur la Figure 4-2, Pfeiffer TMH 261), la pression augmente jusqu'à 10^{-6} mbar lors des analyses. Elle ne contient que l'optique ionique. La troisième chambre à vide se situe dans la deuxième. Cette troisième chambre à vide contient la cellule Orbitrap et est maintenue à 10^{-8} mbar en permanence (Turbopump 3 sur la Figure 4-2, Pfeiffer HiPace 80). Chaque chambre à vide est reliée à une turbopompe assurant le maintien du vide. Chacune des turbopompes est elle-même reliée à une pompe primaire pour réduire leur pression à 10^{-3} mbar, ce qui est nécessaire à leur bon fonctionnement.

L'introduction de l'échantillon s'effectue via une micro-fuite directement reliée à la cellule d'ionisation. Cette micro-fuite peut être reliée à une bouteille contenant un échantillon gazeux. Il est également possible de la relier à une fiole de 10 mL contenant une solution qui, si elle est suffisamment volatile, se vaporisera lors de l'ouverture de la micro-fuite en raison de la baisse de pression.

Les différentes étapes successives de l'analyse sont pilotées par un appareil de génération de courants déclencheurs DG 4062 (Rigol). Cet appareil permet de piloter la commutation de l'alimentation haute tension de la lentille permettant de pulser le faisceau d'ions, la commutation des alimentations haute tension des électrodes de déflection et centrale de la cellule Orbitrap et le système d'acquisition. Il permet également d'induire un délai entre le déclenchement des différents éléments pour optimiser l'injection et le piégeage du paquet d'ions pulsé. Le système permettant de générer un faisceau d'ions pulsés est décrit dans la sous-section 4.1.2.

Ainsi, l'instrument EI-OLYMPIA possède toutes les caractéristiques nécessaires au bon fonctionnement de la cellule Orbitrap : une alimentation haute tension pulsée dédiée aux électrodes de la cellule avec une vitesse de commutation contrôlée, une source d'ions pulsée délivrant un paquet d'ions homogène et un niveau de vide suffisamment bas. Une fois ces différents éléments conçus et maîtrisés, il a été possible d'acquérir les premiers résultats et les premiers spectres avec l'instrument EI-OLYMPIA.

4.1.1 La source d'ionisation par impact électronique

L'ionisation par impact électronique est la technique d'ionisation la plus ancienne (Bleakney *et al.*, 1937; Dempster, 1918). Elle consiste à faire rentrer en collision les molécules en phase gazeuse que l'on souhaite étudier avec des électrons dont l'énergie cinétique incidente est très élevée (de l'ordre de quelques dizaines d'eV). La collision des électrons avec les molécules est très violente ce qui génère assez d'énergie pour retirer un électron à la molécule initiale, créant ainsi un radical cation. L'énergie transférée à cet ion radical est dispersée par une forte fragmentation de celui-ci partielle voire totale. La fragmentation de la molécule étudiée par EI génère une empreinte unique très utile comme méthode d'identification. En outre, elle permet de créer essentiellement des ions mono-chargés, les ions de type M^{2+} et M^{3+} ont une faible abondance.

L'impact électronique est une technique largement utilisée pour les échantillons gazeux ou volatiles, apolaires et non thermolabiles, souvent couplée à un dispositif de chromatographie en phase gazeuse. Grâce à sa grande reproductibilité, elle sert également de méthode privilégiée pour constituer des bibliothèques de spectres comme celle du National Institute of Standards and Technology. Elle est utilisée dans un large domaine d'applications, de l'analyse de cristaux carbonés synthétiques (Luffer and Schram, 1990) à l'identification de matériaux archéologiques (Regert and Rolando, 2002).

Un des avantages de cette technique est la grande simplicité de fonctionnement d'une source par impact électronique, le faisceau d'électrons incident étant généré par un filament. La Figure 4-3a présente une photo de la source utilisée par l'instrument EI-OLYMPIA. Celle-ci se compose d'une chambre d'ionisation circulaire, à laquelle est reliée l'arrivée de gaz. Cette chambre démontée est présentée sur la Figure 4-3b. Un filament de Tungstène fabriqué à la main à partir d'un ruban d'un millimètre de largeur est positionné devant une ouverture de cette chambre de façon à permettre un bombardement d'électrons efficace. Les électrons sont accélérés à 190 ± 10 eV, ce qui permet d'observer un schéma de fragmentation pour les molécules complexes et de fonctionner à une pression plus élevée dans la chambre d'ionisation.

Le filament est relié à une alimentation spécialement développée, délivrant un courant continu de tension variable de 1 kV et d'intensité allant jusqu'à 10 A. Toute la chambre d'ionisation est mise sous tension à 1 kV également avec la même alimentation. Cette source est également constituée de deux électrodes de forme identique. L'électrode du côté opposé, sous tension positive, à l'optique ionique permet de repousser les ions positifs tandis que l'autre, sous tension négative, sert à collecter les ions créés. La Figure 4-3c montre la source montée sur l'instrument

EI-OLYMPIA. Un disque supplémentaire est ajouté pour permettre le lien mécanique entre la source d'ionisation et l'optique ionique, ainsi que pour focaliser le faisceau d'ions vers l'ouverture de l'optique ionique. Cette source délivre un flux d'ions continu. Leur énergie cinétique a été mesurée à 1 keV en déterminant la tension qui doit être appliquée à un élément de l'optique ionique pour bloquer le passage de l'intégralité du faisceau d'ions.

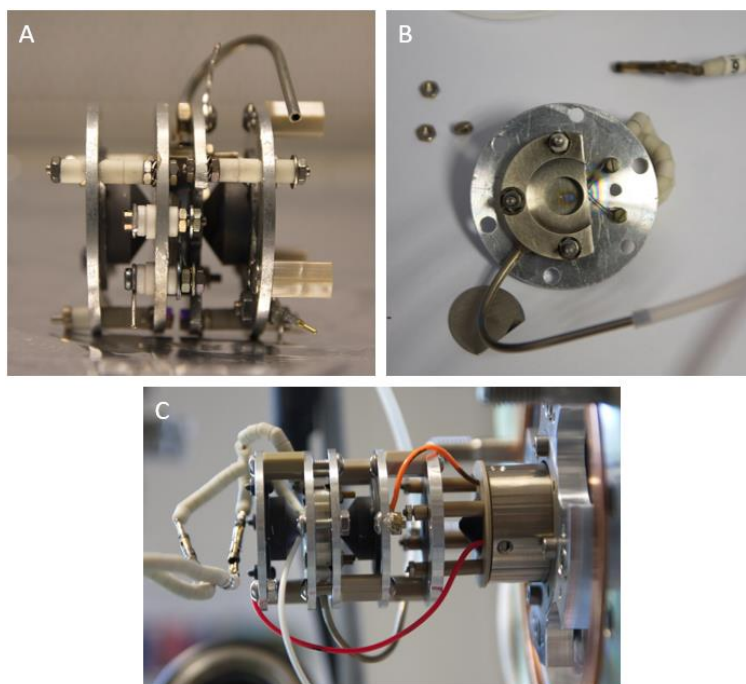


Figure 4-3 : photographies de : (A) la source d'ions par impact électronique, (B) la chambre d'ionisation ouverte et (C) la source montée sur l'instrument OLYMPIA (crédit photos : B. Gaubicher).

4.1.2 L'optique ionique de l'instrument OLYMPIA

L'optique ionique de l'instrument OLYMPIA est un élément central de l'instrument. Il permet le lien entre la source d'ions et l'analyseur en masse. Elle est conçue pour être compatible avec des nombreuses sources d'ionisation sans modification, tout en permettant les connexions mécaniques nécessaires. Elle est constituée d'une succession de quatre électrodes et quatre demi-électrodes, telle que présentée sur la Figure 4-4. Aux extrémités se trouvent deux électrodes en forme de cône tronqué permettant de focaliser le faisceau d'ions. Toutes les électrodes sont en acier inoxydable, et sont séparées par des pièces isolantes en céramique. Les quatre demi-électrodes, constituées de demi-disques, sont conçues pour déplacer le faisceau d'ions selon deux axes perpendiculaires pour le centrer. Elles sont polarisées individuellement, ce qui permet de les utiliser comme collimateurs. Chaque lentille de cette optique ionique est alimentée par une alimentation haute tension ISEG NHR 40 20r commerciale. En plus de focaliser et de centrer le

faisceau d'ions vers l'analyseur en masse, cette optique est également utilisée pour pulser le faisceau d'ions. En effet, le piégeage des ions par la cellule Orbitrap nécessite un faisceau d'ions incident court et focalisé, tel que cela a été exposé dans la sous-section 2.1.2.

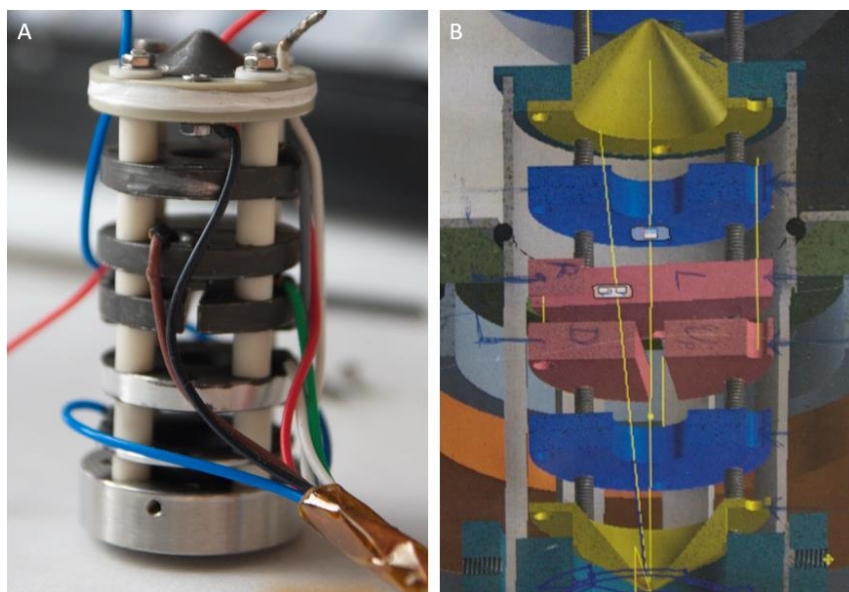


Figure 4-4 : (A) photographie de l'optique ionique de l'instrument OLYMPIA et (B) schéma de cette optique (crédit photo : B. Gaubicher).

A l'inverse de la technique d'ionisation par ablation laser utilisée par l'instrument LAB-CosmOrbitrap, la source d'ionisation par impact électronique délivre un flux d'ions continu. Pour obtenir un paquet d'ions « court », une des électrodes de l'optique ionique est pulsée : sa tension varie d'un niveau bas, laissant les ions passer, à un niveau haut, bloquant le passage des ions. La commutation de cette alimentation est pilotée par un pulseur haute tension fourni par la société CGC Instruments. Ceci permet de couper le faisceau d'ions en un segment défini par la commutation. Cette technique peut être utilisée sur deux lentilles de l'optique avec un décalage qui correspondra à la durée totale du faisceau d'ions. Cette méthode permet de remplacer le C-trap présent dans les instruments Orbitrap commerciaux pour obtenir un faisceau d'ions pulsé d'une longueur connue.

L'optique ionique est fixée mécaniquement au boîtier de maintien de la cellule Orbitrap pour simplifier la procédure d'alignement des différents éléments. L'injection des ions est donc directe, il n'y a pas de dispositif intermédiaire pour l'optimiser tel que le C-Trap, ce qui est un des défis du projet.

4.1.3 L'analyseur en masse de l'instrument OLYMPIA

A l'instar de l'instrument LAb-CosmOrbitrap, l'instrument OLYMPIA utilise une cellule Orbitrap D30 comme analyseur et détecteur en masse.

Pour les études préliminaires rapportées dans ce manuscrit, en raison d'une optimisation des coûts, les électrodes de cette cellule ne sont pas alimentées par les alimentations haute tension ultra-stables de ThermoFisher (TF) installées dans les instruments commerciaux de la gamme Orbitrap, mais par des alimentations haute tension ISEG NHR 22 60r. La qualité du signal s'en trouvera donc impactée, et par conséquent les performances de l'instrument. La commutation des hautes tensions nécessaire au piégeage des ions est effectuée par le pulseur haute tension CGC Instruments également utilisé pour pulser les électrodes de l'optique ionique.

La vitesse de commutation de la haute tension des électrodes de la cellule Orbitrap est aussi un paramètre clé pour le bon fonctionnement de l'analyseur en masse. Pour contrôler cette vitesse de commutation, un circuit électrique présenté en Figure 4-5 a été conçu et ajouté entre le pulseur et les électrodes de l'Orbitrap. Ce circuit intègre un connecteur qui permet de visualiser directement la variation de tension grâce à un oscilloscope.

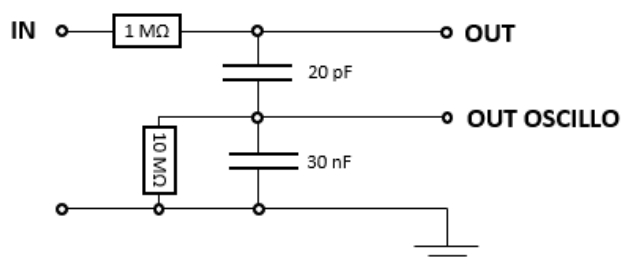


Figure 4-5 : schéma électrique du boîtier permettant de contrôler la vitesse de commutation des tensions appliquées aux électrodes centrale et externes de la cellule Orbitrap.

Le signal mesuré par la cellule Orbitrap est pré-amplifié par un pré-amplificateur commercial ThermoFisher situé à l'extérieur de la chambre à vide pour les travaux présentés dans ce manuscrit. Un autre pré-amplificateur a été utilisé pour les études suivantes, notamment celle décrite dans la publication de Zymak *et al.*, 2022. L'acquisition du signal est ensuite assurée par un Picoscope permettant de visualiser directement les signaux et les spectres en fréquence associés. Ce dispositif n'étant pas conçu pour la spectrométrie de masse, il ne permet pas de

visualiser les spectres en masse, il faut extraire les données et effectuer un post-traitement sous MatLab pour calibrer et convertir les spectres en fréquence en spectres en masse.

Cette configuration permet des analyses sur une durée maximale de 250 ms à cause de la stabilité de l'alimentation haute tension commerciale utilisée pour l'électrode centrale de l'Orbitrap. En conséquence, la résolution en masse maximale de l'instrument EI-OLYMPIA est inférieure à celle du LAb-CosmOrbitrap qui effectue des analyses sur une durée plus élevée.

4.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES INSTRUMENTAUX DU DISPOSITIF EI-OLYMPIA

Cette section est dédiée à la description des premiers spectres de masse obtenus avec l'instrument EI-OLYMPIA. Ils ont permis de démontrer le bon fonctionnement de l'instrument grâce à une étude préliminaire. Celle-ci a permis de démontrer les performances notamment en termes quantitatifs de l'instrument EI-OLYMPIA grâce à un échantillon de Krypton (sous-section 4.2.1) et sa capacité d'analyser une molécule organique en comparant l'analyse d'un échantillon de CHCl_3 avec des données standard (sous-section 4.2.2). Une seconde étude, effectuée en partenariat avec I. Zymak et A. Sanderink, a été effectuée avec une version optimisée de l'instrument, est présentée en partie dans la sous-section 4.2.3 et fait l'objet d'un article intitulé *High-resolution mass spectrometry measurements of gas composition in planetary environments: experimental study using a compact laboratory prototype of Orbitrap-based mass spectrometer* (Zymak *et al.*, 2022), présent en annexe de ce manuscrit.

4.2.1 Première étude préliminaire : analyse de Krypton

Un échantillon de Krypton a été choisi comme premier échantillon de calibration. Ce gaz comporte 6 isotopes stables dont les abondances varient de 0,355 % pour le ^{78}Kr à 56,987 % pour le ^{84}Kr . Ainsi, il est possible de caractériser la capacité de l'instrument à détecter un ion présent en faible quantité par rapport à l'espèce majoritaire avec cet échantillon.

Cette première série de mesures a été réalisée selon la procédure suivante :

- pulsation d'un paquet d'ions par déclenchement de la commutation de la tension de l'avant dernière électrode de l'optique ionique,

- après 6 μ s, piégeage du paquet d'ions dans la cellule Orbitrap par la commutation des alimentations haute tension des électrodes de la cellule Orbitrap. Le piégeage est constaté par une augmentation de l'intensité du signal, non détectée sans la commutation de l'alimentation de l'électrode de l'optique ionique,
- enregistrement du signal sur 100 ms

La Figure 4-6 présente l'un des signaux enregistrés selon cette procédure. On constate une décroissance du signal après un maximum aux alentours de 40 mV situé à 35 ms. Le signal revient à son niveau de base d'environ 20 mV à partir de 80 ms. Le décalage entre le début de l'enregistrement et la variation de tension constatée est dû au décalage induit entre le déclenchement de l'acquisition au niveau du PicoScope, qui correspond au point $t = 0$ (non visible sur la figure) et la commutation des électrodes de l'optique ionique et de la cellule (respectivement à $t = 29,994$ ms et $t = 30$ ms). Ce signal permet d'évaluer la durée de stabilité des ions dans la cellule Orbitrap à environ 50 ms ; au-delà de cette durée, le signal qu'ils induisent n'est plus mesuré par le système d'acquisition.

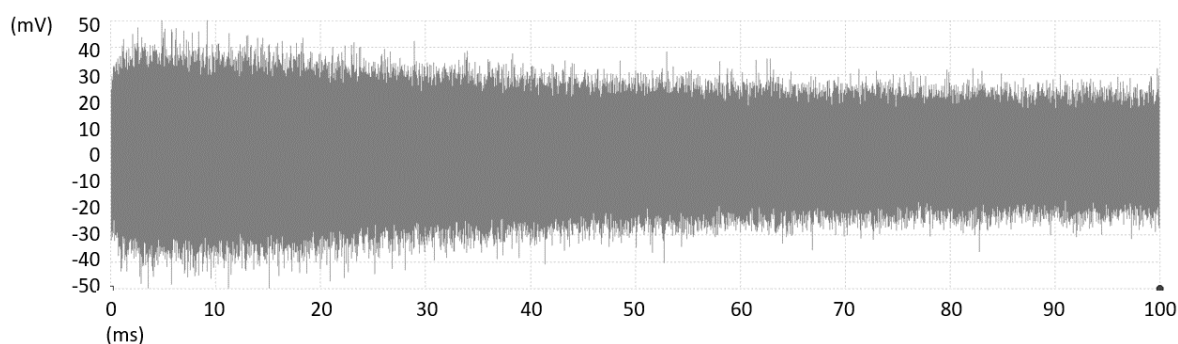


Figure 4-6 : signal acquis par le logiciel de pilotage du PicoScope lors de l'analyse de Krypton par l'instrument EI-OLYMPIA. Ce signal dure 100 ms.

Ce signal est converti en spectre en fréquence automatiquement par le logiciel de pilotage du PicoScope fourni avec l'instrument. Cette conversion se fait via une transformée de Fourier rapide sur la portion de signal sélectionnée (ici, celle illustrée par la Figure 4-6) après application d'une fonction d'apodisation (fenêtre de Hann. zero-padding de 1).

Ce spectre en fréquence a ensuite été enregistré et traité par un script MatLab spécialement développé pour cette application. Il a été calibré sur le pic le plus intense correspondant à l'ion $^{84}\text{Kr}^+$ pour obtenir le spectre en masse présenté en Figure 4-7. Ce spectre montre 4 pics des 6 pics attendus, aux masses nominales 82, 83, 84 et 86. Leurs masses exactes sont proches de celles des ions $^{82}\text{Kr}^+$, $^{82}\text{Kr}^+$, $^{82}\text{Kr}^+$ et $^{82}\text{Kr}^+$. L'écart à la masse exacte résultant de cette attribution est de l'ordre de 100 ppm. La résolution en masse mesurée à la mi-hauteur de

ces pics est située entre 2381 et 3248. Le code de traitement appliqué a également permis l'identification d'un cinquième pic dont la masse correspond à celle du $^{80}\text{Kr}^+$. Cependant, ce pic possède un SNR très faible le rendant difficile à distinguer du bruit.

La Figure 4-7 montre également les rapports isotopiques théoriques pour ce spectre, en considérant l'amplitude du pic situé à la masse nominale 84 comme étant égale à l'abondance relative du ^{84}Kr . Le panneau inférieur de la figure montre l'erreur sur le RIA, telle que définie par l'équation 2-16. L'erreur des RIA est située entre -20 et -10 % pour chaque isotope détecté du Krypton autre que l'isotope majoritaire. Cette mesure permet de confirmer que les pics visibles sur le spectre correspondent effectivement à la mesure du rapport m/z des isotopes du Krypton. En revanche, il est possible de constater que si l'amplitude théorique du ^{80}Kr , égale à 2,25 %, est très proche du niveau de bruit, celle du ^{78}Kr , égale à 0,355 %, est bien inférieure au niveau de bruit, ce qui explique l'absence de détection de l'ion correspondant.

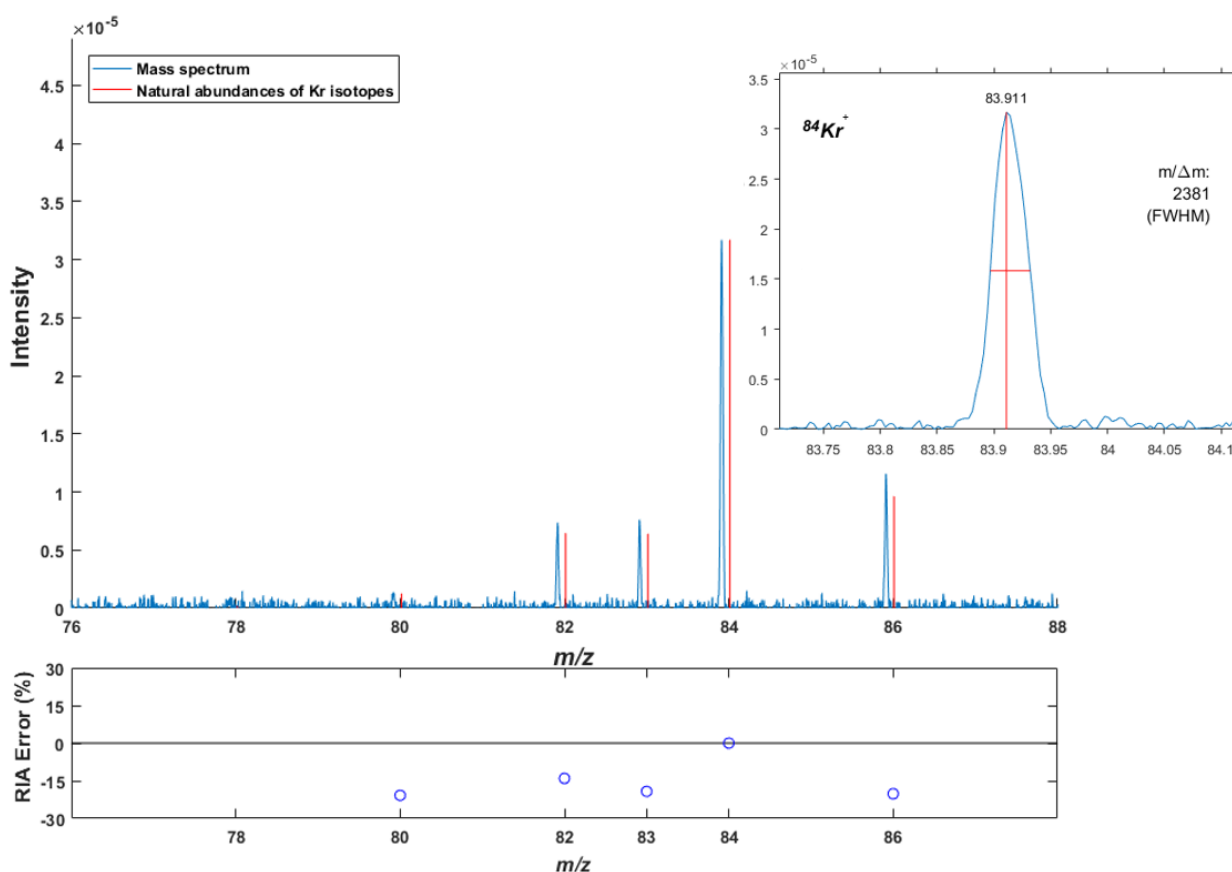


Figure 4-7 : Spectre en masse de Krypton acquis grâce à l'instrument EI-OLYMPIA
 Panneau supérieur : spectre en masse de Krypton acquis en mode d'ions positifs. Les barres verticales rouges correspondent à l'intensité relative théorique des 5 isotopes détectés par l'instrument EI-OLYMPIA. Le panneau à droite montre un détail du pic attribué à l'ion $^{84}\text{Kr}^+$.
 Panneau inférieur : erreurs sur les abondances isotopiques relatives calculées à partir du spectre.

Si cette expérience permet de démontrer le bon fonctionnement de l'instrument EI-OLYMPIA, elle montre en revanche des limites quant à ses capacités instrumentales. La résolution obtenue et l'exactitude en masse sont faibles par rapport aux capacités de la cellule Orbitrap théoriques à cause de la faible durée du signal. En revanche, les mesures quantitatives sont prometteuses si l'on considère le faible SNR des pics et que les données présentées n'ont pas été moyennées et ont été acquises par une mesure unique.

Cette étude démontre également le besoin d'optimisation de l'instrument. Pour augmenter la résolution et l'exactitude en masse, le paramètre clé est le temps d'acquisition et donc la stabilité des ions dans la cellule Orbitrap. Cette stabilité dépend de plusieurs paramètres : tout d'abord le niveau de vide. Si le vide au sein de la cellule n'est pas optimal, les ions vont avoir une distance de libre parcours moyenne réduite à cause des collisions, ce qui va réduire leur temps de stabilité. D'un point de vue instrumental, la stabilité des ions est également liée à la stabilité de l'alimentation haute-tension de l'électrode centrale de la cellule. Or, si les instruments commerciaux incluant une cellule Orbitrap utilisent des alimentations TF spécialement conçues pour avoir une stabilité optimisée, l'instrument EI-OLYMPIA de ces travaux préliminaires utilise une alimentation commerciale classique dont la stabilité est plus faible. Ce sont des résultats néanmoins très prometteurs, car aucun dispositif de type C-trap n'est ici utilisé comme c'est le cas usuellement dans un instrument commercial de type Orbitrap.

4.2.2 Seconde étude préliminaire : Analyse d'un composé organique volatil

Afin d'étudier les capacités de l'instrument EI-OLYMPIA lors de l'analyse d'un échantillon organique, une seconde étude utilisant la même configuration a été menée sur le chloroforme (CHCl_3 , m/z 117.91 u). Comme il s'agit d'un composé qui se trouve à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression, une fiole de 10 mL contenant un échantillon de chloroforme commercial (provenance Sigma-Aldrich) a été reliée à la micro-fuite de l'instrument EI-OLYMPIA. Lors de l'ouverture partielle de la micro-fuite, la baisse de la pression et le caractère volatil du composé ont induit une vaporisation de celui-ci, permettant son injection dans la chambre d'ionisation.

Pour cette étude, la même procédure de piégeage d'une partie du faisceau d'ions (sous-section 4.2.1) a ensuite été appliquée pour obtenir un spectre en fréquence via le logiciel de pilotage du PicoScope. Ce spectre en fréquence a été calibré sur le pic de fréquence 756 kHz, correspondant à l'ion $^{35}\text{Cl}_2\text{CH}^+$. Le spectre de masse ainsi obtenu est présenté sur la Figure 4-8.

Ce spectre de masse présente 4 groupes de pics. Le premier, situé au rapport m/z 35, correspond à l'ion $^{35}\text{Cl}^+$. Le deuxième, situé entre les rapports m/z 47 et m/z 50, correspond aux ions $^{35}\text{ClC}^+$, $^{35}\text{ClCH}^+$, $^{37}\text{ClC}^+$ et $^{37}\text{ClCH}^+$. Le troisième, dont les pics sont les plus intenses, est situé entre les rapports m/z 82 et m/z 86. Il correspond aux ions $^{35}\text{Cl}_{2-a}^{37}\text{Cl}_a\text{CH}_b^+$, avec a égal à 0, 1 ou 2 et b égal à 0 ou 1. Le quatrième groupe de pics montre un écart moyen de 35 avec le groupe précédent et correspond donc aux mêmes ions avec un atome de Cl supplémentaire. Ce dernier groupe montre des pics de faible intensité. Ces différentes attributions ont permis d'évaluer l'écart à la masse exacte pour chacun de ces ions. Celui-ci se situe entre -6.3 ppm et 45.5 ppm.

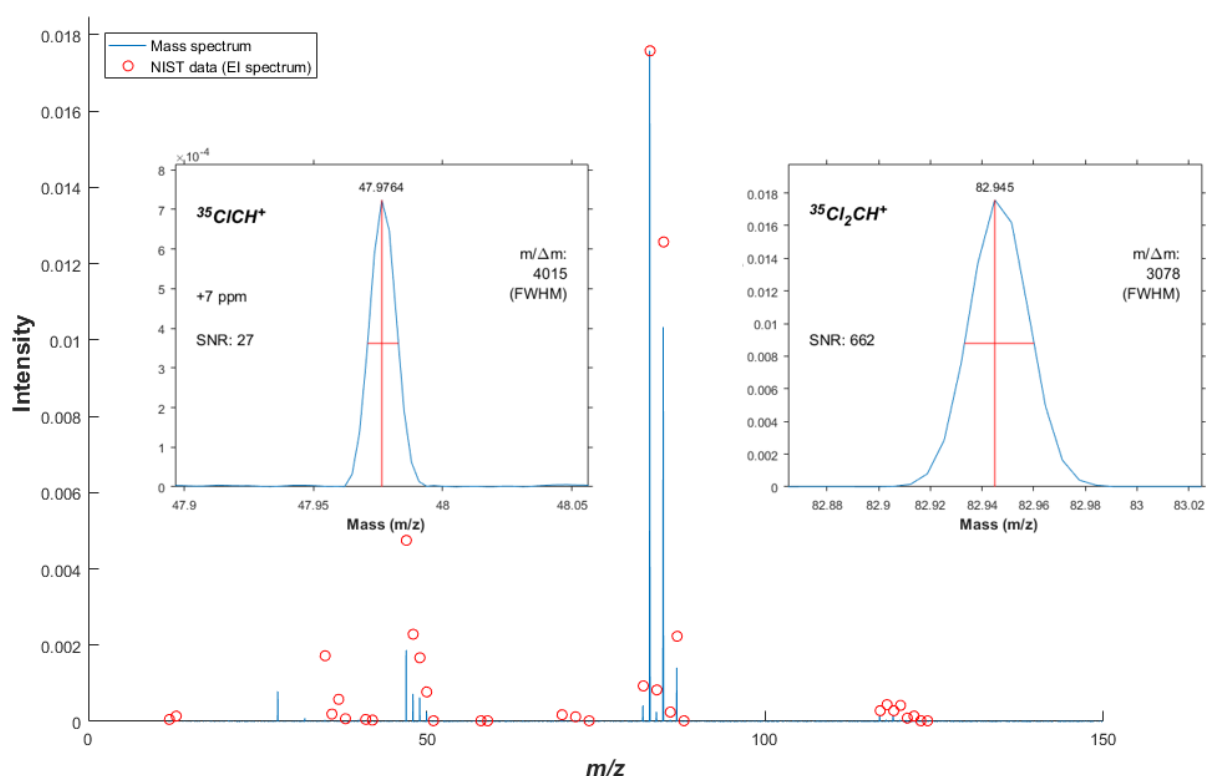


Figure 4-8 : spectre en masse de chloroforme acquis en mode d'ions positifs. Les points rouges indiquent l'amplitude des pics du spectre de masse issu de la bibliothèque de spectres du NIST, normalisés sur l'amplitude du pic le plus intense du spectre acquis grâce à l'instrument EI-OLYMPIA. Les panneaux latéraux montrent des détails des pics attribués aux pics de $^{35}\text{ClC}^+$ et $^{35}\text{Cl}_2\text{CH}^+$.

L'ionisation par impact électronique est une méthode d'ionisation utilisée pour établir des bibliothèques de spectre en masse pour les molécules organiques, permettant notamment leur identification à partir du schéma de fragmentation. Une de ces bibliothèques de spectre est proposée par le National Institute of Standards and Technology (NIST), une institution fédérale américaine dédiée entre autres à la diffusion de données servant de standards. Les spectres en masse proposés par le NIST sont établis grâce à une source d'ionisation par impact électronique

avec des ions de 70 eV d'énergie. Le spectre du chloroforme du NIST a été ajouté à la Figure 4-8 pour pouvoir comparer les amplitudes des pics détectés avec l'instrument EI-OLYMPIA. Pour cette comparaison, les amplitudes relatives des deux pics de masse 83 ont été considérées comme égales.

Comme pour les résultats obtenus avec l'échantillon de Krypton, les amplitudes des pics du spectre obtenu avec l'instrument EI-OLYMPIA sont plus faibles que les amplitudes standards. Cependant, les mêmes tendances sont observées, les différences d'amplitude entre les pics au sein de chaque groupe sont proportionnelles. Comme pour l'échantillon de Krypton, les pics les plus faibles en intensité ont un SNR trop faible pour être correctement détectés avec l'instrument EI-OLYMPIA.

La résolution en masse a été évaluée pour les pics détectés, elle est du même ordre de grandeurs pour tous. Le détail des pics $^{35}\text{ClCH}^+$ et $^{35}\text{Cl}_2\text{CH}^+$ sont illustrés. La résolution, mesurée à mi-hauteur du pic, varie entre 2500 et 4500 et est inversement proportionnelle au rapport m/z , conformément à la théorie.

Ainsi, cette expérience prouve le concept d'utilisation de l'instrument EI-OLYMPIA qui, avant toute étude d'optimisation, est capable de détecter un schéma de fragmentation d'une molécule organique similaire au premier ordre au schéma standard proposé par le NIST. Elle a aussi permis de montrer que cet instrument peut être utilisé à des fins d'identification, les mesures effectuées étant suffisamment précises pour attribuer une formule chimique aux pics détectés. En outre, elle a également permis de démontrer que les performances évaluées grâce à l'échantillon de Krypton ne sont pas dépendantes du type d'échantillon analysé et dépendent donc de l'instrument en lui-même.

En conclusion, ces deux études préliminaires sont prometteuses et montrent le bon fonctionnement de principe de l'instrument EI-OLYMPIA malgré la simplicité de sa conception. Des travaux d'optimisation de ses capacités instrumentales sont nécessaires pour atteindre la haute résolution attendue pour un instrument utilisant une cellule Orbitrap.

4.2.3 Étude d'un mélange de gaz $\text{N}_2/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$: intérêt et perspectives pour l'instrument EI-OLYMPIA

Une étude effectuée en Novembre 2019 a été faite grâce à l'instrument EI-OLYMPIA. Une amélioration de l'instrument a été effectuée pour cette étude pour optimiser ses performances. Il s'agit de l'utilisation de l'alimentation commerciale ThermoFisher de l'instrument LAB-

CosmOrbitrap, décrite dans le Chapitre 3, ainsi que du pulseur associé en remplacement du pulseur CGC. Cette modification a permis d'augmenter la résolution d'un facteur 10 en moyenne.

Dans cette étude, l'instrument EI-OLYMPIA dans sa nouvelle configuration a été utilisé pour mesurer la composition quantitative d'un mélange $N_2/CO/C_2H_4$. L'abondance relative des ions a été mesurée en utilisant un temps d'acquisition court (jusqu'à 250 ms), avec une résolution en masse mesurée à mi-hauteur du pic de 30000 à 50000 sur la gamme de masse de m/z 28 - 86. Les écarts à la masse exacte mesurés sont inférieurs à 20 ppm, ce qui est prometteur compte-tenu de l'absence de C-trap. La Figure 4-9a montre les spectres en masse obtenus lors de l'analyse du mélange de gaz en fonction du temps d'acquisition. Une augmentation du temps d'acquisition, en plus d'augmenter la résolution en masse, permet également d'augmenter le SNR des pics et ainsi la capacité de détection des ions. L'ion C_2H^+ , dont le pic correspondant est de faible intensité, n'est visible que sur le spectre correspondant à un temps d'acquisition de 50 ms. De même, le temps d'acquisition modifie également l'amplitude relative des pics. La Figure 4-4-9b montre le détail du spectre à la masse nominale 28 avec 3 temps d'acquisition différents. La résolution de l'instrument EI-OLYMPIA est suffisamment grande pour permettre de distinguer les pics correspondant aux ions CO^+ (m/z 27,995 u), N_2^+ (m/z 28,006 u) et $C_2H_4^+$ (m/z 28,031 u) et ce pour les trois temps d'acquisition considérés.

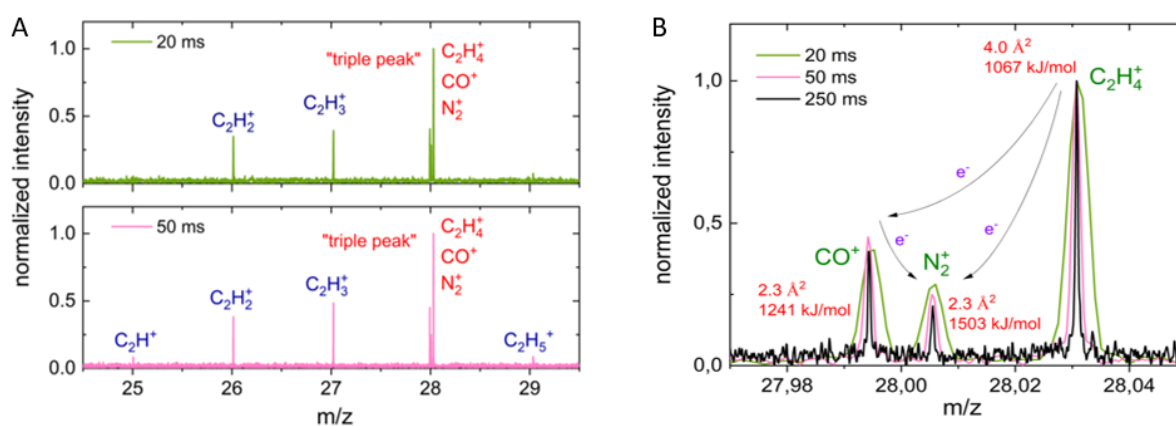


Figure 4-9 : (A) spectres en masse du mélange de gaz $CO/N_2/C_2H_4$ obtenus à partir d'un signal de 20 ms (en vert) et d'un signal de 50 ms (en rose) acquis en mode d'ions positifs grâce à l'instrument EI-OLYMPIA, (B) détail des pics présents à la masse nominale 28 obtenus à partir d'un signal de 20 ms (en vert), d'un signal de 50 ms (en rose) et d'un signal de 250 ms (en noir) acquis en mode d'ions positifs grâce à l'instrument EI-OLYMPIA. Ces figures sont issues de Zymak et al., in prep.

Cette étude, en cours de publication par Zymak *et al.*, démontre ainsi que l'amélioration proposée de l'instrument EI-OLYMPIA a permis d'améliorer grandement les performances instrumentales du spectromètre de masse. Le projet OLYMPIA étant centré sur la possibilité

d'utiliser plusieurs sources d'ionisation avec le même analyseur en masse, une autre source a été testée lors de ma thèse.

4.3 COUPLAGE OLYMPIA/LILBID

La deuxième source d'ionisation testée avec OLYMPIA est une source d'ionisation Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption (LILBID), présente au Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung à Leipzig. Une première campagne de mesures effectuées en Mai 2019 a permis de valider la possibilité du couplage mécanique entre les deux dispositifs et a permis d'acquérir des données préliminaires qui ont servi de base pour une modification de l'interface entre LILBID et OLYMPIA. Une deuxième campagne de deux semaines en Octobre 2019 a été consacrée à l'acquisition de données prometteuses pour un couplage à long terme entre une source LILBID identique située à la Freie Universität de Berlin et l'instrument OLYMPIA. Les travaux présentés ici sont issus des deux campagnes de test à Leipzig, Le couplage entre la source d'ions LILBID et l'instrument OLYMPIA est particulièrement important, car il est à l'origine du projet et nécessaire pour remplir l'objectif d'acquisition de spectres haute résolution pour l'interprétation des futures données de l'instrument SURface Dust Analyzer (PI : S. Kempf) de la mission NASA/Europa-Clipper.

4.3.1 Concept et utilisation de la technique Laser Induced Liquid Beam Ion Desorption

La méthode d'ionisation LILBID est une méthode dérivée de la désorption laser. Il s'agit d'ioniser à l'aide d'un laser infra-rouge un faisceau d'eau liquide dans lequel est dissous le composé à analyser. Ce faisceau d'eau, d'un diamètre de l'ordre du μm , est injecté directement dans une chambre à vide, permettant une extraction et une analyse des ions simplifiées. Cette technique d'ionisation est illustrée par la Figure 4-10. Le processus de fragmentation des molécules peut être contrôlé grâce à l'énergie du laser incident, ce qui permet d'obtenir une grande diversité de spectres.

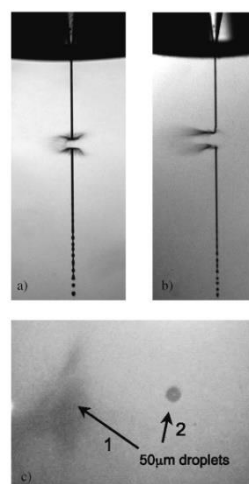


Figure 4-10 : a) et b) photographies du faisceau d'eau au sein du dispositif LILBID prises lors de l'impact laser, c) détail des gouttelettes. Tiré de Charvat and Abel, 2007.

Cette technique a été décrite pour la première fois par Kleinekofort *et al.* en 1996. Elle a été développée pour résoudre un problème posé par l'ionisation par electrospray largement utilisée pour les bio-molécules massives solubles. En effet, l'ionisation par electrospray génère des ions portant un nombre important de charges positives. La méthode LILBID permet l'ionisation de bio-molécules massives portant un faible nombre de charges. Les détails théoriques de cette technique et ses applications sont développés par Charvat and Abel (2007).

Cette méthode d'ionisation est classiquement couplée à un analyseur en masse de type Reflectron-Time Of Flight (RTOF). Les ions créés par la méthode LILBID sont directement extraits et injectés dans le spectromètre de masse RTOF avec une énergie cinétique connue. Le rapport masse-sur-charge des ions est ensuite dérivé de leur vitesse. Un tel dispositif instrumental est présenté en Figure 4-11 (Charvat *et al.*, 2004).

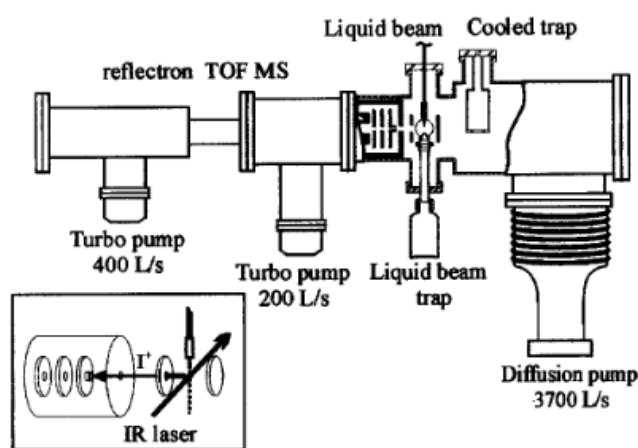


Figure 4-11 : schéma de l'instrument LILBID-RTOF. Tiré de Charvat *et al.*, 2004.

Ce dispositif a notamment été utilisé pour reproduire les spectres des grains de glace d'eau obtenus par l'instrument Cosmic Dust Analyzer (CDA, PI : R. Srama) de la mission NASA/Cassini lors du survol des lunes glacées de Saturne et au sein de l'anneau E (Klenner *et al.*, 2019). Dans ces travaux, l'ionisation du faisceau d'eau liquide sous vide par laser infra-rouge a été décrite comme un bon analogue de l'ionisation par impact utilisée sur l'instrument en vol, tel qu'illustré par la Figure 4-12.

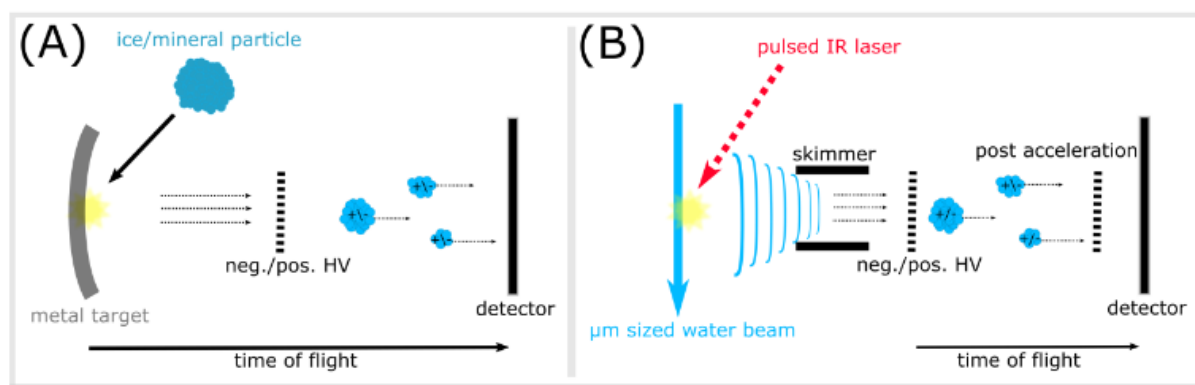


Figure 4-12 : comparaison de l'ionisation par (A) impact de poussière hyper vélocité sur une surface métallique, analogue à celle au sein de l'instrument CDA et par (B) source LILBID. La seconde est une méthode considérée comme analogue à la première. Adaptée de Klenner et al., 2019.

Cette méthode d'analyse reproduisant les spectres de vol sera également l'une des méthodes utilisées pour l'interprétation des spectres obtenus par l'instrument SUDA de la future mission Europa Clipper, dont la méthode d'ionisation est similaire à celle de CDA. En effet, les travaux effectués pour utiliser le système LILBID comme analogue de l'ionisation de poussières glacées par impact trouvent leur application directe dans ce contexte. Si le dispositif LILBID-RTOF permettra de faire des analyses avec une résolution en masse limitée, une analyse haute résolution serait complémentaire pour l'interprétation des spectres obtenus en vol. C'est dans ce contexte que le couplage LILBID-OLYMPIA a été conçu. Il permettra l'analyse des analogues de poussières glacées ionisées par impact avec une haute résolution, effectuée conjointement avec l'analyse à résolution équivalente de l'instrument de vol effectuée à l'aide du dispositif LILBID-RTOF.

4.3.2 Adaptation de la source LILBID pour le couplage

Pour mener à bien le couplage LILBID-OLYMPIA, plusieurs étapes ont été nécessaires. Tout d'abord, l'interface mécanique a dû être revue pour permettre l'ajout d'un étage dans le système de vide différentiel, permettant ainsi de maintenir un niveau de vide suffisamment bas dans la cellule Orbitrap lors de l'injection du flux d'eau liquide. La nécessité de l'utilisation d'une telle interface a été révélée par la première campagne de test effectuée à Leipzig en Mai 2019.

Une optique ionique supplémentaire permettant l'extraction et la focalisation des ions dans l'optique ionique de l'instrument OLYMPIA a également été conçue. Cette optique, basée sur celle utilisée par le RTOF, est composée de trois électrodes. La première est conçue pour repousser les ions vers la deuxième, le faisceau d'eau passant entre les deux. Le gradient de tension entre les deux électrodes, ainsi que la tension appliquée à la buse de sortie du faisceau d'eau, permettent d'imposer l'énergie cinétique des ions extraits à environ 1 kV. Une troisième lentille est utilisée pour focaliser les ions dans l'entrée de l'optique ionique de l'instrument OLYMPIA. Cette optique est illustrée par la Figure 4-13.

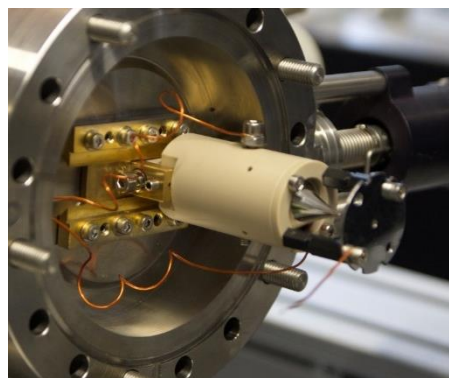


Figure 4-13 : photographie de l'optique ionique ajoutée pour le couplage de la source d'ionisation LILBID avec l'instrument OLYMPIA (crédit photo : B. Gaubicher).

4.3.3 L'instrument LILBID-OLYMPIA

La partie analyseur en masse de l'instrument LILBID-OLYMPIA ainsi que l'optique ionique sont identiques à celles décrites dans la section 4.1. Les seuls changements concernent l'enceinte à vide, le système d'ionisation, et le système de pilotage des différents éléments qui intègre également le laser. Cet instrument est schématisé par la Figure 4-14.

Les enceintes à vides sont au nombre de 4 dans l'instrument LILBID-OLYMPIA. Une première enceinte à vide dans laquelle se produit l'ionisation est maintenue à 10^{-3} mbar par une pompe à diffusion. Cette enceinte est séparée en deux par une vanne, la partie à laquelle la pompe est reliée est isolée et la pompe coupée lors de l'injection du faisceau d'eau. Un cryotrap est présent à la base de cette enceinte à vide pour recueillir l'eau. Il est immergé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide situé à l'extérieur de l'enceinte pour solidifier le plus rapidement possible l'eau et ainsi éviter sa vaporisation en raison de la faible pression. Dans cette enceinte se trouve également le cylindre servant de support mécanique des trois électrodes permettant d'extraire et d'injecter les ions dans l'optique ionique d'OLYMPIA. La deuxième enceinte constitue un étage intermédiaire de pompage différentiel. Elle est maintenue à 10^{-6} mbar par une turbopompe. Les deux chambres à vide restantes contiennent respectivement l'optique ionique et la cellule Orbitrap et sont maintenues à 10^{-8} mbar par une turbopompe pour chaque. Elles sont identiques

aux deuxièmes et troisièmes enceintes à vide décrite dans la section 4.1. Chaque turbopompe est reliée au même système de pompage primaire nécessaire à leur bon fonctionnement.

La solution aqueuse est injectée dans le dispositif par une buse de quartz montée sur un manipulateur à trois axes permettant d'ajuster avec précision la position du faisceau d'eau. L'injection des solutions est réalisée à l'aide d'une vanne d'injection (modèle MX9925, Rheodyne). Une pompe High Pressure Liquid Chromatography (modèle 300c, Gynkotek) est utilisée pour maintenir la vitesse d'écoulement constante. Le flux de liquide est stable sur 2 mm avant de se séparer en gouttelettes. Le laser utilisé pour l'ionisation est un laser pulsé infra-rouge Opolette HE 2731 (Opotek) fonctionnant à 20 Hz et dont l'impulsion dure 7 ns. La longueur d'onde utilisée est 2900 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde à laquelle l'eau possède la plus grande absorption. L'énergie de l'impulsion laser est variable et peut aller jusqu'à 4 mJ. Cette impulsion est dirigée et focalisée sur le faisceau d'eau grâce à une série de 2 lentilles, un miroir et une fenêtre en CaF_2 transparente à cette longueur d'onde.

Les différentes étapes successives de l'analyse sont pilotées par un CompactRIO (National Instruments) et un logiciel LabView développé par B. Gaubicher (LPC2E). Il contrôle le déclenchement de la flashlamp et du Q-Switch du laser, ainsi que la commutation des alimentations haute tension des électrodes de déflexion et centrale de la cellule Orbitrap et le système d'acquisition. Comme pour l'instrument EI-OLYMPIA, il permet également d'induire un délai entre le déclenchement des différents éléments pour optimiser l'injection et le piégeage du paquet d'ions pulsé.

L'instrument LILBID-OLYMPIA a permis d'acquérir de nombreuses données préliminaires lors de la seconde campagne de test à Leipzig qui a eu lieu en Octobre 2019.

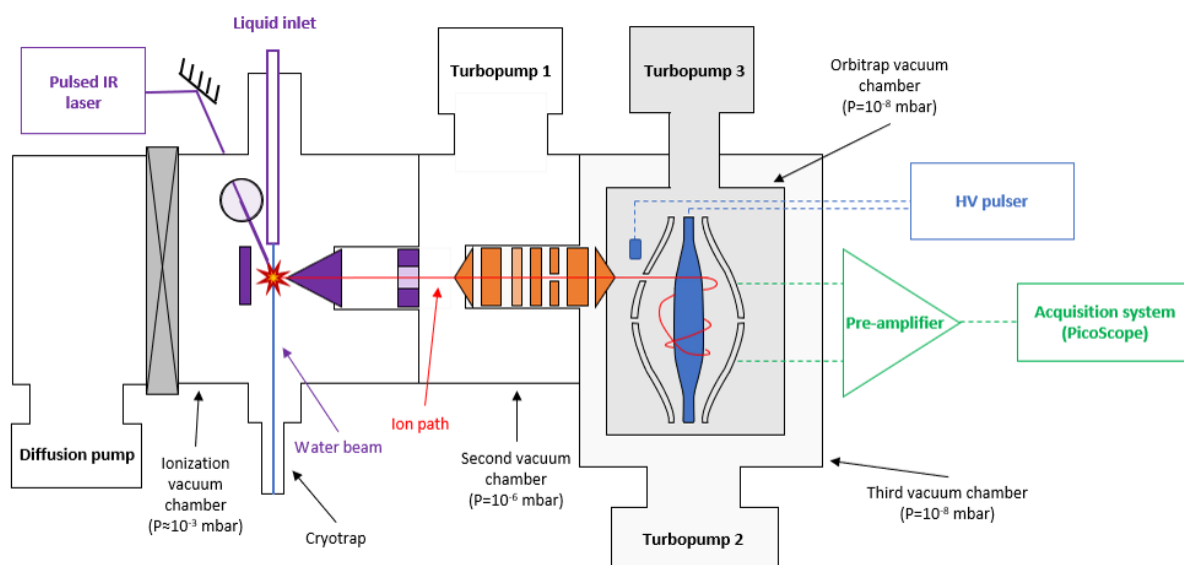


Figure 4-14 : schéma de l'instrument LILBID-OLYMPIA. Les éléments en violet concernent le système d'ionisation, les éléments en orange l'optique ionique, les éléments en bleu l'analyseur en masse et les éléments en vert le système d'acquisition. Le niveau de gris dans les enceintes à vide représente la pression, qui est plus élevée lorsque le gris est plus clair.

4.4 RESULTATS PRELIMINAIRES ET SUITE DU PROJET

Les premiers résultats de l'instrument LILBID-OLYMPIA ont été obtenus avec une étape intermédiaire. Pour réduire l'incertitude quant à la formation et l'acheminement des ions en quantité suffisante pour l'analyse à l'aide de la cellule Orbitrap, le dispositif LILBID a été adapté pour générer des ions par ablation laser. Un échantillon métallique, sous forme de fil, a été fixé au niveau de la buse de sortie du faisceau d'eau liquide. L'impact laser sur cet échantillon a formé un plasma, les ions résultants ont été extraits et analysés. Une fois cette étape réussie, des résultats préliminaires à partir d'un échantillon liquide ont été obtenus.

4.4.1 Analyse de l'échantillon métallique

Pour cette étude, l'échantillon analysé est un fil métallique constitué d'un alliage d'Argent et de Cuivre, de proportion inconnue. Cet échantillon, accroché à la buse de sortie et positionné à la place du faisceau d'eau, est ionisé par ablation laser. Cette technique permet de générer un grand nombre d'ions. En outre, comme l'ablation laser produit un plasma visible, il est facile de confirmer la création d'ions susceptibles d'être analysés.

Le spectre obtenu est illustré en Figure 4-15. Ce spectre est issu d'un signal unique de 20 ms qui a été calibré sur le pic de plus basse fréquence, attribué à l'ion le plus lourd, $^{109}\text{Ag}^+$. Il montre 8 groupes de 2 pics. Les deux isotopes stables de chacun des deux métaux, ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{107}Ag et ^{109}Ag , sont visibles sous leur forme M^+ . Les autres groupes de pics correspondent aux ions M^{2+} , M^+ et M^{4+} de chacun des 4 isotopes stables présents dans l'échantillon. L'ensemble de ces pics présente un écart à la masse exacte inférieur à 30 ppm. La résolution en masse de ces pics, mesurée à mi-hauteur du pic, varie de 2000 à 4000 sur la gamme de masse d'intérêt.

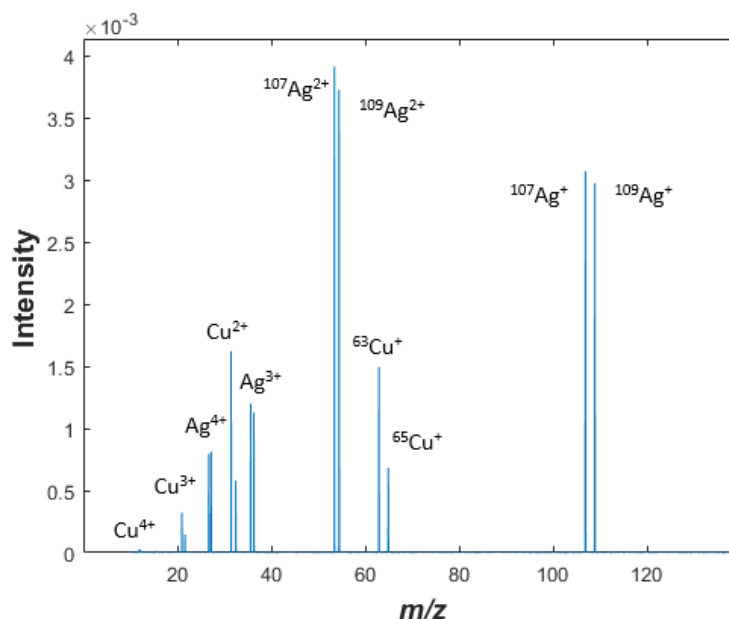


Figure 4-15 : spectre en masse d'un alliage AgCu mode d'ions positifs issu d'un signal de 20 ms obtenu à l'aide de l'instrument LILBID-OLYMPIA et calibré sur le pic attribué à l'ion $^{109}\text{Ag}^+$. L'échantillon est un fil métallique ionisé par ablation laser. Les pics correspondant aux différents ions détectés sont indiqués avec un écart à la masse exacte inférieur à 30 ppm.

Les pics attribués aux ions Ag^{4+} et Cu^{4+} peuvent ne pas correspondre à la détection de ces ions, mais à l'harmonique d'ordre 2 des pics correspondant aux ions mono-chargés, dont le rapport m/z est très proche. Cependant, les performances de l'instrument ne sont pas suffisantes pour déterminer s'il s'agit bien de la détection d'un ion du type M^{4+} ou de l'harmonique d'ordre 2 du pic correspondant à l'ion M^+ . L'absence de détection de l'harmonique d'ordre 3, théoriquement plus intense, comme indiqué dans le Chapitre 2, permet cependant de justifier que ces pics visibles sur le spectre sont au moins partiellement dus à la détection d'ions M^{4+} .

L'analyse de cet échantillon permet de confirmer que la configuration proposée de l'instrument LILBID-OLYMPIA fonctionne et que les processus d'extraction, de focalisation et d'injection des ions dans la cellule Orbitrap sont efficaces. Elle permet également de constater le bon fonctionnement de l'analyseur en masse sur une gamme de masse allant de 15,75 à 109.

4.4.2 Analyse de l'échantillon liquide

Le premier échantillon liquide analysé par l'instrument LILBID-OLYMPIA est une solution de 50 %_{vol} CH₃CN et 50 %_{vol} H₂O. La grande concentration en acétonitrile favorise la détection d'ions azotés, permettant ainsi de prouver le bon fonctionnement de l'instrument en retirant la difficulté de l'identification des pics détectés. En outre, l'analyse précédente de l'échantillon métallique permet d'avoir un ordre de grandeur des différents paramètres de l'optique ionique permettant une injection efficace des ions dans la cellule Orbitrap.

La Figure 4-16 présente le spectre en masse obtenu après le traitement d'un signal unique de 50 ms, calibré sur la fréquence correspondant à l'ion O⁺, qui a été évaluée grâce au facteur de calibration calculé pour le traitement du spectre présenté dans la sous-section 4.4.1. Deux groupes de pics sont visibles : un premier entre les masses 12 et 16, qui correspondent aux ions ¹²C⁺, ¹³C⁺, ¹⁴N⁺, et ¹⁶O⁺, et un deuxième, entre les masses 38 et 42. Ce dernier groupe de pics correspond aux ions de type C₂NH_x, avec x variant de 0 à 4. Tous les ions détectés présentent un écart à la masse exacte inférieur à 30 ppm et une résolution en masse semblable à celle des données de l'analyse précédente.

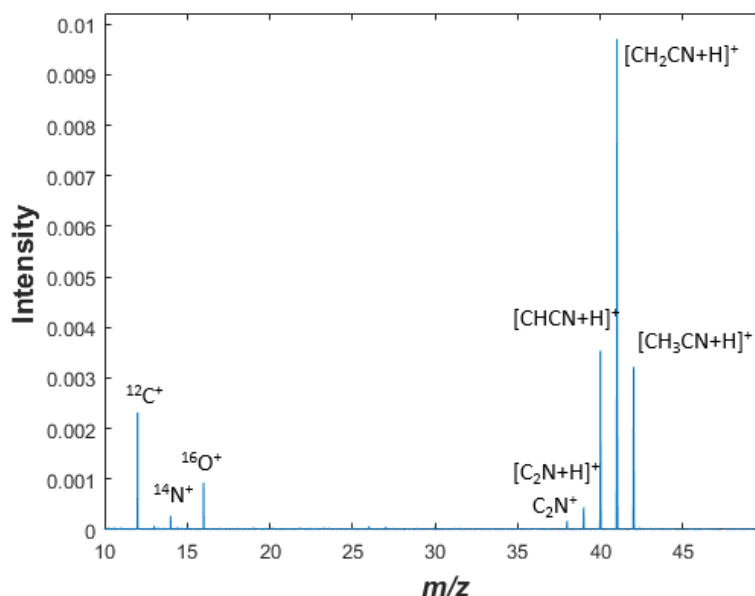


Figure 4-16 : spectre en masse d'une solution de 50 %_{vol} CH₃CN et 50 %_{vol} H₂O en mode d'ions positifs issu d'un signal de 50 ms obtenu à l'aide de l'instrument LILBID-OLYMPIA et calibré sur le pic attribué à l'ion O⁺. Les pics correspondant aux différents ions détectés sont indiqués avec un écart à la masse exacte inférieur à 30 ppm.

Les différents ions détectés correspondent tous à des fragments de la molécule d'acétonitrile ou à son ion pseudo-moléculaire. L'analyse de cet échantillon montre le bon fonctionnement de l'instrument LILBID-OLYMPIA lors de l'ionisation d'un faisceau d'eau liquide. Cependant, cette étude est très préliminaire : l'échantillon proposé est particulièrement riche en matière organique, ce qui simplifie grandement sa détection. L'analyse d'un liquide dont les molécules d'intérêt sont présentes en faible quantité ou en traces, et dont la nature n'est pas connue est encore à démontrer.

Ces données servent de preuve de concept, montrant le bon fonctionnement de l'instrument LILBID-OLYMPIA. Elles permettent également de souligner les améliorations à apporter pour optimiser les performances instrumentales. L'étude de l'échantillon métallique montre notamment que la résolution en masse, de l'ordre de 4000, est trop faible pour identifier avec certitude les ions de type M^{4+} . Cette étude préliminaire ouvre la porte à des travaux scientifiques plus poussés, notamment sur les analogues de poussières glacées hyper véloces détectées par l'instrument CDA de la mission NASA/Cassini, par exemple. Si mes travaux de thèse sur l'instrument LILBID-OLYMPIA s'arrêtent à ce travail, ils sont poursuivis par un autre doctorant, A. Sanderink, sous la supervision de F. Postberg et C. Briois, à l'aide de l'instrument LILBID-OLYMPIA et d'un instrument LILBID-RTOF similaire à celui présenté en Figure 4-11. Ces travaux de thèse contribueront notamment pour la constitution d'une bibliothèque de spectres en masse haute résolution en prévision des données apportées par l'instrument SUDA de la future mission NASA/Europa Clipper.

Grâce à ces résultats prometteurs, le développement de l'instrument OLYMPIA se poursuit également par la conception d'un nouvel instrument similaire, appelé CIARA, qui est prévu pour fonctionner avec trois types de sources d'ionisation : une source par impact électronique, une source de type LILBID, et une source par désorption/ablation laser. Il servira de base pour la conception de l'instrument spatial Hmotnostný ANalyzér pre Kozmické Aplikace (HANKA). L'objectif de cet instrument est de pouvoir être inclus dans la charge utile d'un cubesat pour l'étude des micrométéorites (Žabka *et al.*, 2021). Il s'inscrit dans le projet de satellite tchèque nommé SLAVIA.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse ont permis de progresser sur plusieurs volets de la spatialisation de la technologie Orbitrap pour de futurs instruments spatiaux de spectrométrie de masse à haute résolution, à savoir d'une part la caractérisation des performances d'un instrument simplifié pouvant à terme être intégré sur un atterrisseur ou un orbiteur et qui utilise l'ionisation par ablation/désorption laser couplé au développement spatial CosmOrbitrap (**Chapitre 3**), puis d'autre part la preuve de concept d'instruments simplifiés permettant l'étude de poussières hypervéloces ou de gaz (**Chapitre 4**).

Les résultats présentés dans le Chapitre 3 ont permis de définir des performances de référence pour le mode d'analyse d'ions négatifs nouvellement implémenté sur l'instrument de laboratoire LAb-CosmOrbitrap équipé de l'ionisation directe par ablation/désorption laser, conçu pour qualifier la montée en maturité du développement spatial CosmOrbitrap. L'alimentation haute tension commerciale ThermoFisher a été utilisée pour l'électrode centrale de la cellule Orbitrap lors de cette étude. En mode d'analyse d'ions négatifs, il a été obtenu une résolution en masse supérieure à 200000 au rapport m/z 56 (mesurée à mi-hauteur du pic). Si cette résolution est inférieure à celle qui avait été obtenue pour l'analyse d'ions positifs lors de travaux antérieurs en raison notamment d'une différence majeure d'amplitude des pics, elle est largement supérieure à l'objectif attendu pour l'analyseur en masse CosmOrbitrap en développement. Les performances pour la détermination des rapports isotopiques des quatre isotopes majeurs du Platine sont aussi très prometteuses, l'erreur de la mesure de l'abondance isotopique relative étant inférieure à 5 ppm.

Fort de ces résultats de référence pour la caractérisation des performances, une étude comparative a ensuite été réalisée en changeant d'alimentation haute tension pour l'électrode centrale de la cellule Orbitrap par son modèle spécialement conçu et qualifié TRL5 afin de consolider l'avancée du processus de spatialisation de l'analyseur en masse. Cet élément est crucial pour la stabilité des ions dans la cellule et par extension pour les performances analytiques de l'instrument. Elle a permis de démontrer une absence de différence significative entre les deux systèmes d'alimentation haute tension, que ce soit en termes de résolution en masse ou de performances quantitatives. Cependant, elle a aussi révélé une plus grande dispersion des données avec l'alimentation TRL5 sur les premières 150-200 ms du signal, traduisant une reproductibilité des spectres légèrement dégradée si tout le signal est pris en compte. La stabilité semble en revanche beaucoup plus forte après ces 150-200 premières ms. Une amélioration de la version TRL est en cours de réalisation. Néanmoins, même avec la version utilisée dans les travaux

de ce manuscrit, l'utilisation de l'alimentation haute tension spatialisée pour l'analyse de molécules organiques est validée, et confirme l'absence de dégradation des performances suite à cette modification.

La conception d'un instrument spatial oblige aussi à adapter les différents éléments à des contraintes uniques, qui n'existent pas pour les instruments de laboratoire. La capacité de l'instrument à résister aux chocs et aux vibrations fait partie de ces contraintes. Pour la cellule Orbitrap, la bague séparant les deux électrodes externes, en quartz dans les instruments commerciaux, suscite des inquiétudes. Une bague en alumine, adaptée pour résister aux contraintes mécaniques d'un instrument spatial, a été montée sur la cellule. Une étude d'évaluation de l'impact de ce changement sur les capacités analytiques de l'instrument LAb-CosmOrbitrap a alors été effectuée. Les résultats présentés dans le Chapitre 3 montrent une absence de différence significative entre les deux configurations. Cette étude permet donc de valider l'utilisation d'une bague de séparation en alumine pour la cellule du CosmOrbitrap.

Les travaux effectués sur l'instrument LAb-CosmOrbitrap ont ensuite été dédiés à l'analyse d'échantillons d'intérêt astrobiologique d'analogues à la surface d'Europe. Les espèces chimiques sélectionnées pour être représentatives de la surface d'Europe sont des sels sodiques et magnésiens. L'étude que j'ai menée s'est concentrée sur l'effet de la présence de ces sels sur la détection des molécules organiques auxquelles ils sont mélangés. Les spectres en masse issus de l'instrument LAb-CosmOrbitrap révèlent qu'il est possible de détecter les molécules organiques grâce à leurs fragments caractéristiques et ont mis en valeur l'importance des adduits formés avec le matériau constituant le support de l'échantillon. Ces différentes études démontrent l'intérêt et les performances d'un instrument compact simple de type laser-CosmOrbitrap pour l'étude *in situ* de corps ayant un intérêt astrobiologique., et notamment des mondes océans tels qu'Europe ou Encelade.

De nombreuses perspectives s'ouvrent à la suite de ces études effectuées à l'aide du LAb-CosmOrbitrap. Tout d'abord, la poursuite de la caractérisation d'échantillons analogues aux environnements d'intérêt astrobiologique du Système Solaire est prioritaire. Comme les performances de cet instrument sont confirmées pour les deux modes d'analyses d'ions positifs et négatifs, il serait intéressant de travailler sur des échantillons complexes, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques mis en évidence dans les matériaux cométaires lors de la mission Rosetta. De tels études permettraient de démontrer l'intérêt d'embarquer un instrument incluant le CosmOrbitrap pour la caractérisation de la matière organique extraterrestre sur des missions à destination de comètes ou d'astéroïdes. Il serait également pertinent de sonder la capacité de l'instrument à analyser des analogues de mondes océans plus contraignants, notamment des concentrations en composés organiques plus faibles, pour tester

les limites de détection de l'instrument. En effet, un instrument de spectrométrie de masse capable de caractériser *in situ* des matériaux organiques complexes présent en faible concentration est un atout majeur pour les missions à destination des mondes océans. L'instrument Lab-CosmOrbitrap peut également être utilisé pour caractériser des roches et des minéraux. Ceci nécessite d'adapter le système d'ionisation en réduisant la longueur d'onde du laser pour permettre une ionisation optimale de ce type d'échantillons. Les premières études utilisant le laser Nd-YAG à sa 5^{ème} harmonique ($\lambda = 213 \text{ nm}$), récemment implémenté, sont prioritaires pour démontrer l'intérêt du CosmOrbitrap pour ce type d'analyse.

La seconde partie du manuscrit est dédiée à un autre instrument nommé OLYMPIA, qui intègre à ce stade uniquement des sous-systèmes commerciaux des divers modules électroniques permettant de le piloter. Pour des raisons budgétaires, sa première version a été réalisée avec des systèmes moins coûteux que les modules ThermoFisher pour l'alimentation de la cellule Orbitrap. Cet instrument, conçu pour être modulable et s'adapter facilement à différentes sources d'ionisation, a été testé et caractérisé dans deux configurations. Les résultats présentés dans la section 4.2, acquis à l'aide de la source d'ionisation par impact électronique, permettent de confirmer le bon fonctionnement de l'analyseur en masse et d'optimiser l'optique ionique de l'instrument lors de l'utilisation d'une source d'ions continue. Malgré l'utilisation d'éléments commerciaux non optimisés pour l'usage qui en est fait, les performances analytiques de l'instrument EI-OLYMPIA sont prometteuses. Les premiers spectres issus de cet instrument montrent une résolution en masse supérieure à 2000 pour les quatre isotopes les plus abondants du Krypton, et un écart à la masse exact de l'ordre de 100 ppm. L'optimisation de l'instrument permet d'augmenter la durée d'acquisition et donc la résolution en masse : elle devient suffisante pour différencier trois gaz de même masse nominale, CO, N₂ et C₂H₄.

Si la configuration EI-OLYMPIA s'est révélée essentielle pour la preuve de concept du module d'analyse en masse et de l'optique ionique, l'objectif principal du projet OLYMPIA est le couplage avec le système d'ionisation LILBID. Ce système, utilisé pour simuler les impacts hypervéloces des instruments d'analyse de poussières des missions NASA-ESA/Cassini-Huygens et NASA/Europa Clipper, est central dans l'interprétation des spectres en masse issus de ces instruments. Jusqu'alors, il était couplé à un analyseur en masse de type temps de vol. Cependant, le besoin d'acquérir des spectres en masse haute résolution est apparu. Pour répondre à ce besoin, le projet OLYMPIA a été développé. Lors de ma thèse, j'ai participé aux deux premières campagnes de couplage entre la source d'ions LILBID et OLYMPIA. La première, qui a eu lieu en Mai 2019, a permis d'acquérir les premiers spectres de masse, prouvant la faisabilité du couplage. Cette campagne a également mis en lumière le besoin de l'ajout d'un module à l'optique ionique, pour

améliorer le vide dans l'enceinte à vide de la cellule Orbitrap et la transmission des ions. Cette modification, réalisée durant l'été 2019, a été mise en place et testée lors de la campagne de couplage ayant eu lieu en Octobre 2019. Cette deuxième campagne a permis l'acquisition des premières données issues de l'ionisation du filin d'eau liquide du dispositif LILBID et de l'analyse avec OLYMPIA. Grâce à ces résultats, le couplage LILBID-OLYMPIA a été validé.

Mes travaux de thèses concernant OLYMPIA s'arrêtent ici, de nombreuses perspectives s'ouvrent pour ce projet. Tout d'abord, il est maintenant possible de commencer l'élaboration d'une bibliothèque de spectres de référence pour préparer la mission Europa Clipper. Ces spectres peuvent désormais être acquis à la fois avec un analyseur haute résolution grâce à OLYMPIA, et avec l'analyseur en masse par temps de vol dont la résolution en masse est comparable avec celle de l'instrument sélectionné. Ainsi, il sera possible d'obtenir un équivalent haute résolution des futures données issues de l'expérience SUDA. Cependant, si l'élaboration de la bibliothèque de spectres peut débuter, le développement instrumental n'est pas terminé. Le mode d'ions négatifs n'a pas été implémenté lors de ma thèse, cette étape du projet est donc une priorité pour pouvoir construire une bibliothèque de spectres de référence dans les deux polarités. Enfin, une autre perspective du projet OLYMPIA concerne un nouveau type de système d'ionisation. Ces nouvelles perspectives concernant le couplage LILBID-OLYMPIA sont au cœur des travaux de thèse d'un autre doctorant, co-encadré par F. Postberg (Freie Universität Berlin) et C. Briois (LPC2E, Orléans).

Dans une perspective plus large, ces travaux de thèse permettent d'avoir une vue d'ensemble des performances attendues d'un instrument spatial intégrant le CosmOrbitrap. En effet, si l'instrument de laboratoire LAb-CosmOrbitrap permet des analyses haute résolution de molécules organiques dans les deux polarités en présence de sels analogues à ceux détectés à la surface d'Europe, un instrument laser-CosmOrbitrap spatial aura les mêmes capacités. L'instrument CORALS, constitué d'une source d'ionisation par laser développée par une équipe de l'Université du Maryland et du CosmOrbitrap, mentionné dans la section 2.2, est conçu pour être intégré à une mission à destination d'Europe. Utilisant des composants issus de missions antérieures pour en accélérer la maturation, cet instrument est actuellement qualifié TRL5-6 et est d'ores et déjà en mesure d'être sélectionné. L'utilisation d'un tel instrument pour l'analyse de la surface d'Europe permettrait de grandes avancées dans la compréhension des processus chimiques qui y ont lieu. En effet, la détection et la caractérisation de la matière organique possiblement présente permettrait d'évaluer la nature des processus de chimie organique ayant lieu dans ce contexte ; l'analyse des sels endogènes et exogènes pourrait également mener à une meilleure compréhension des processus de chimie inorganique présents à la surface d'Europe.

L'instrument CORALS n'est pas la seule perspective pour un instrument laser-CosmOrbitrap. Le projet AROMA visant un instrument plus sophistiqué offrant deux modes d'ionisation et diverses configurations d'analyse en masse est également un projet en cours ; la plus grande complexité de sa conception le différencie cependant. L'intégration d'un quadropôle permet de faire des analyses de spectrométrie de masse en tandem. Cette technique, qui n'a pas encore été utilisée pour des analyses *in situ* dans le domaine de l'exploration spatiale, est particulièrement performante pour l'identification de composés organiques. Elle est donc particulièrement utile pour la détection des composés nécessaires à l'émergence de la vie. Ce projet vise la qualification TRL6 pour fin 2024. Si cet instrument n'a pas été développé pour être envoyé sur un corps du Système Solaire particulier, ses capacités en font un atout de choix pour toute mission dont un des objectifs est la caractérisation de matière organique et l'identification de composés clés pour certains processus chimiques tels que l'émergence ou le maintien de la vie.

L'instrument OLYMPIA n'est pas un développement spatial et n'intègre à ce jour aucun sous-système destiné à une montée TRL. Cependant, les résultats encourageants des deux configurations étudiées ont permis de valider la preuve de concept d'un instrument spatial de conception similaire. Un tel instrument, HANKA, est en cours de développement dans le cadre de la mission tchèque SLAVIA. Le couplage avec le système LILBID, qui permet de simuler des impacts de grains de glace hypervéloces, permet également d'imaginer un concept d'instrument intégrant une source d'ionisation par impact similaire à celle de l'instrument CDA avec un analyseur en masse utilisant la technologie Orbitrap. Ce type d'instrument serait un atout majeur pour une mission à destination d'Encelade. Comme les données de la mission NASA-ESA/Cassini-Huygens a montré une grande richesse des composés présents dans les grains issus des panaches de cette lune, une analyse haute résolution sur une gamme de masse étendue permettrait d'évaluer la composition de l'océan de sub-surface avec précision. Elle permettrait également de caractériser les processus chimiques ayant lieu à l'interface entre le noyau rocheux et l'océan, qui sont cruciaux pour la recherche de biosignatures chimiques et pour l'étude de l'émergence de la vie sur cette lune de glace.

Compte-tenu du nombre et de la diversité des missions proposées à destination des mondes océans, la sélection d'un instrument intégrant le CosmOrbitrap dans un avenir proche est envisageable et possède un grand potentiel, notamment pour l'étude des mondes océans. Cette thèse s'achève ici, mais le développement du CosmOrbitrap se poursuit, et la sélection d'un instrument l'incluant pour une des missions à destination des mondes océans représentera une avancée pour l'exploration du Système Solaire et pour la spectrométrie de masse spatiale ; une avancée à laquelle j'espère pouvoir continuer à contribuer dans les années à venir.

BIBLIOGRAPHIE

Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., LeRoy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Neefs, E., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, H., Wurz, P., 2015. 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science* 347, 1261952. <https://doi.org/10.1126/science.1261952>

Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M.R., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Haessig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Hunter Waite, J., Wurz, P., n.d. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances* 2, e1600285. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600285>

Amelin, Y., Kaltenbach, A., Iizuka, T., Stirling, C.H., Ireland, T.R., Petaev, M., Jacobsen, S.B., 2010. U–Pb chronology of the Solar System’s oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth and Planetary Science Letters* 300, 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.015>

Ammannito, E., DeSanctis, M.C., Ciarniello, M., Frigeri, A., Carrozzo, F.G., Combe, J.-P., Ehlmann, B.L., Marchi, S., McSween, H.Y., Raponi, A., Toplis, M.J., Tosi, F., Castillo-Rogez, J.C., Capaccioni, F., Capria, M.T., Fonte, S., Giardino, M., Jaumann, R., Longobardo, A., Joy, S.P., Magni, G., McCord, T.B., McFadden, L.A., Palomba, E., Pieters, C.M., Polanskey, C.A., Rayman, M.D., Raymond, C.A., Schenk, P.M., Zambon, F., Russell, C.T., 2016. Distribution of phyllosilicates on the surface of Ceres. *Science* 353, aaf4279. <https://doi.org/10.1126/science.aaf4279>

Arevalo Jr, R., Ni, Z., Danell, R.M., 2020. Mass spectrometry and planetary exploration: A brief review and future projection. *Journal of Mass Spectrometry* 55, e4454. <https://doi.org/10.1002/jms.4454>

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

Bada, J.L., 1997. Extraterrestrial Handedness? *Science* 275, 942–943. <https://doi.org/10.1126/science.275.5302.942>

Bada, J.L., McDonald, G.D., 2011. Peer Reviewed: Detecting Amino Acids on Mars [WWW Document]. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ac9621231>

Baker, V.R., 2006. Geomorphological Evidence for Water on Mars. *Elements* 2, 139–143. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.3.139>

Balsiger, H., Altwegg, K., Bochslers, P., Eberhardt, P., Fischer, J., Graf, S., Jäckel, A., Kopp, E., Langer, U., Mildner, M., Müller, J., Riesen, T., Rubin, M., Scherer, S., Wurz, P., Wüthrich, S., Arijs, E., Delanoye, S., Keyser, J.D., Neefs, E., Nevejans, D., Rème, H., Aoustin, C., Mazelle, C., Médale, J.-L., Sauvaud, J.A., Berthelier, J.-J., Bertaux, J.-L., Duvet, L., Illiano, J.-M., Fuselier, S.A., Ghielmetti, A.G., Magoncelli, T., Shelley, E.G., Korth, A., Heerlein, K., Lauche, H., Livi, S., Loose, A., Mall, U., Wilken, B., Gliem, F., Fiethe, B., Gombosi, T.I., Block, B., Carignan, G.R., Fisk, L.A., Waite, J.H., Young, D.T., Wollnik, H., 2007. Rosina – Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis. *Space Sci Rev* 128, 745–801. <https://doi.org/10.1007/s11214-006-8335-3>

Bardyn, A., Baklouti, D., Cottin, H., Fray, N., Briois, C., Paquette, J., Stenzel, O., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., Isnard, R., Langevin, Y., Lehto, H., Roy, L.L., Ligier, N., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Thirkell, L., Varmuza, K., Zaprudin, B., Kissel, J., Hilchenbach, M., 2017.

Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S712. <https://doi.org/10.1093/mnras/stx2640>

Barnes, J.W., Turtle, E.P., Trainer, M.G., Lorenz, R.D., MacKenzie, S.M., Brinckerhoff, W.B., Cable, M.L., Ernst, C.M., Freissinet, C., Hand, K.P., Hayes, A.G., Hörst, S.M., Johnson, J.R., Karkoschka, E., Lawrence, D.J., Gall, A.L., Lora, J.M., McKay, C.P., Miller, R.S., Murchie, S.L., Neish, C.D., Newman, C.E., Núñez, J., Panning, M.P., Parsons, A.M., Peplowski, P.N., Quick, L.C., Radebaugh, J., Rafkin, S.C.R., Shiraishi, H., Soderblom, J.M., Sotzen, K.S., Stickle, A.M., Stofan, E.R., Szopa, C., Tokano, T., Wagner, T., Wilson, C., Yingst, R.A., Zacny, K., Stähler, S.C., 2021. Science Goals and Objectives for the Dragonfly Titan Rotorcraft Relocatable Lander. *Planet. Sci. J.* 2, 130. <https://doi.org/10.3847/PSJ/abfdcf>

Béghin, C., Randriamboarison, O., Hamelin, M., Karkoschka, E., Sotin, C., Whitten, R.C., Berthelier, J.-J., Grard, R., Simões, F., 2012. Analytic theory of Titan's Schumann resonance: Constraints on ionospheric conductivity and buried water ocean. *Icarus* 218, 1028–1042. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.005>

Biemann, K., Oro, J., Toulmin III, P., Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E., Lafleur, A.L., 1977. The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* (1896-1977) 82, 4641–4658. <https://doi.org/10.1029/JS082i028p04641>

Bierhaus, E.B., Zahnle, K., Chapman, C.R., 2009. Europa's Crater Distributions and Surface Ages, Europa.

Bleakney, Walker., Condon, E.U., Smith, L.G., 1937. Ionization and Dissociation of Molecules by Electron Impact. *J. Phys. Chem.* 41, 197–208. <https://doi.org/10.1021/j150380a003>

Boehnhardt, H., Bibring, J.-P., Apathy, I., Auster, H.U., Ercoli Finzi, A., Goesmann, F., Klingelhöfer, G., Knapmeyer, M., Kofman, W., Krüger, H., Mottola, S., Schmidt, W., Seidensticker, K., Spohn, T., Wright, I., 2017. The Philae lander mission and science overview. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 375, 20160248. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0248>

Bosak, T., Moore, K.R., Gong, J., Grotzinger, J.P., 2021. Searching for biosignatures in sedimentary rocks from early Earth and Mars. *Nat Rev Earth Environ* 2, 490–506. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00169-5>

Brenna, J.T., Creasy, W.R., 1989. Experimental evaluation of apodization functions for quantitative fourier transform mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 90, 151–166. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(89\)85005-0](https://doi.org/10.1016/0168-1176(89)85005-0)

Briois, C., Thissen, R., Engrand, C., Altwegg, K., Bouabdellah, A., Boukrara, A., Carrasco, N., Chapuis, C., Cottin, H., Grün, E., Grand, N., Henkel, H., Kempf, S., Lebreton, J.-P., Makarov, A., Postberg, F., Srama, R., Schmidt, J., Szopa, C., Zolotov, M., 2013. Dust OrbiTrap Sensor (DOTS) for In-Situ Analysis of Airless Planetary Bodies. p. 2888.

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

Broadfoot, A.L., Sandel, B.R., Shemansky, D.E., Holberg, J.B., Smith, G.R., Strobel, D.F., McConnell, J.C., Kumar, S., Hunten, D.M., Atreya, S.K., Donahue, T.M., Moos, H.W., Bertaux, J.L., Blamont, J.E., Pomphrey, R.B., Linick, S., 1981. Extreme ultraviolet observations from voyager 1 encounter with saturn. *Science* 212, 206–211. <https://doi.org/10.1126/science.212.4491.206>

- Brockwell, T.G., Meech, K.J., Pickens, K., Waite, J.H., Miller, G., Roberts, J., Lunine, J.I., Wilson, P., 2016. The mass spectrometer for planetary exploration (MASPEX), in: 2016 IEEE Aerospace Conference. Presented at the 2016 IEEE Aerospace Conference, pp. 1–17. <https://doi.org/10.1109/AERO.2016.7500777>
- Brown, M.E., Hand, K.P., 2013. SALTS AND RADIATION PRODUCTS ON THE SURFACE OF EUROPA. *AJ* 145, 110. <https://doi.org/10.1088/0004-6256/145/4/110>
- Brown, R., Lebreton, J.-P., Waite, J., 2010. Titan from Cassini-Huygens, Titan from Cassini-Huygens. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9215-2>
- Burch, J.L., Goldstein, J., Lewis, W.S., Young, D.T., Coates, A.J., Dougherty, M.K., André, N., 2007. Tethys and Dione as sources of outward-flowing plasma in Saturn's magnetosphere. *Nature* 447, 833–835. <https://doi.org/10.1038/nature05906>
- Camprubí, E., de Leeuw, J.W., House, C.H., Raulin, F., Russell, M.J., Spang, A., Tirumalai, M.R., Westall, F., 2019. The Emergence of Life. *Space Sci Rev* 215, 56. <https://doi.org/10.1007/s11214-019-0624-8>
- Carlson, R., Anderson, M., Mehlman, R., Johnson, R.E., 2005. Distribution of hydrate on Europa: Further evidence for sulfuric acid hydrate. *Icarus* 177, 461–471. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.03.026>
- Charvat, A., Abel, B., 2007. How to make big molecules fly out of liquid water: applications, features and physics of laser assisted liquid phase dispersion mass spectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 3335–3360. <https://doi.org/10.1039/B615114K>
- Charvat, A., Lugovoj, E., Faubel, M., Abel, B., 2004. New design for a time-of-flight mass spectrometer with a liquid beam laser desorption ion source for the analysis of biomolecules. *Review of Scientific Instruments* 75, 1209–1218. <https://doi.org/10.1063/1.1710704>
- Cherville, B., Briois, C., Thirkell, L., Gaubicher, B., Lebreton, J.-P., Colin, F., 2022. Characterization of the performances of a laser-CosmOrbitrap TRL5 instrument in positive and negative ion mode - applicability to the study in situ of ocean worlds.
- Choblet, G., Tobie, G., Sotin, C., Běhouňková, M., Čadek, O., Postberg, F., Souček, O., 2017. Powering prolonged hydrothermal activity inside Enceladus. *Nat Astron* 1, 841–847. <https://doi.org/10.1038/s41550-017-0289-8>
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, Å., Wielandt, D., Ivanova, M.A., 2012. The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 338, 651–655. <https://doi.org/10.1126/science.1226919>
- Conway, S.J., Butcher, F.E.G., de Haas, T., Deijns, A.A.J., Grindrod, P.M., Davis, J.M., 2018. Glacial and gully erosion on Mars: A terrestrial perspective. *Geomorphology* 318, 26–57. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.05.019>
- Cossé, A., Bartelt, R., Weaver, D., Zilkowski, B., 2002. Pheromone components of the wheat stem sawfly: identification, electrophysiology, and field bioassay. *Journal of chemical ecology* 28, 407–23. <https://doi.org/10.1023/A:1017946527376>
- Crary, F.J., Magee, B.A., Mandt, K., Waite, J.H., Westlake, J., Young, D.T., 2009. Heavy ions, temperatures and winds in Titan's ionosphere: Combined Cassini CAPS and INMS observations. *Planetary and Space Science* 14–15, 1847–1856. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.09.006>
- Creamer, J.S., Mora, M.F., Willis, P.A., 2017. Enhanced Resolution of Chiral Amino Acids with Capillary Electrophoresis for Biosignature Detection in Extraterrestrial Samples. *Anal. Chem.* 89, 1329–1337. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04338>

Cui, J., Yelle, R.V., Vuitton, V., Waite, J.H., Kasprzak, W.T., Gell, D.A., Niemann, H.B., Müller-Wodarg, I.C.F., Borggren, N., Fletcher, G.G., Patrick, E.L., Raaen, E., Magee, B.A., 2009. Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus* 200, 581–615. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.12.005>

Dalton, J.B., Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Jamieson, C.S., Jolivet, J., Quinn, R., 2005. Spectral comparison of heavily hydrated salts with disrupted terrains on Europa. *Icarus, Europa Icy Shell* 177, 472–490. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.02.023>

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

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

Denisov, E., Damoc, E., Lange, O., Makarov, A., 2012. Orbitrap mass spectrometry with resolving powers above 1,000,000. *International Journal of Mass Spectrometry Complete*, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.06.009>

Diniega, S., Bramson, A.M., Buratti, B., Buhler, P., Burr, D.M., Chojnacki, M., Conway, S.J., Dundas, C.M., Hansen, C.J., McEwen, A.S., Lapôtre, M.G.A., Levy, J., Mc Keown, L., Piqueux, S., Portyankina, G., Swann, C., Titus, T.N., Widmer, J.M., 2021. Modern Mars' geomorphological activity, driven by wind, frost, and gravity. *Geomorphology* 380, 107627. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2021.107627>

Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Bibring, J.-P., Meunier, A., Fraeman, A.A., Langevin, Y., 2011. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature* 479, 53–60. <https://doi.org/10.1038/nature10582>

Eigenbrode, J., Gold, R.E., McKay, C.P., Hurford, T., Davila, A., 2018. Searching for Life in an Ocean World: The Enceladus Life Signatures and Habitability (ELSAH) mission concept 42, F3.6-3-18.

Eigenbrode, J.L., Summons, R.E., Steele, A., Freissinet, C., Millan, M., Navarro-González, R., Sutter, B., McAdam, A.C., Franz, H.B., Glavin, D.P., Archer, P.D., Mahaffy, P.R., Conrad, P.G., Hurowitz, J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Ming, D.W., Sumner, D.Y., Szopa, C., Malespin, C., Buch, A., Coll, P., 2018. Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars. *Science* 360, 1096–1101. <https://doi.org/10.1126/science.aas9185>

Emsley, J., 1995. *The Elements*, Oxford Univ. Press. ed, Oxford Chemistry Guides. New York, NY.

Fawdon, P., Grindrod, P., Orgel, C., Sefton-Nash, E., Adeli, S., Balme, M., Cremonese, G., Davis, J., Frigeri, A., Hauber, E., Le Deit, L., Loizeau, D., Nass, A., Parks-Bowen, A., Quantin-Nataf, C., Thomas, N., Vago, J., Volat, M., 2021. The geography of Oxia Planum. *Journal of Maps* 17, 752–768. <https://doi.org/10.1080/17445647.2021.1982035>

Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Altwegg, K., Baklouti, D., Briois, C., Colangeli, L., Engrand, C., Fischer, H., Glasmachers, A., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Koch, A., Krüger, H., Langevin, Y., Lehto, H., Lehto, K., Le Roy, L., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Paquette, J., Raulin, F., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Siljeström, S., Steiger, W., Stenzel, O., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Varmuza, K., Wanczek, K.-P., Zaprudin, B., Kissel, J., Hilchenbach, M., 2016. High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature* 538, 72–74. <https://doi.org/10.1038/nature19320>

Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Baklouti, D., Briois, C., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., Isnard, R., Langevin, Y., Lehto, H., Le Roy, L., Mellado, E.M., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Paquette, J.,

Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Siljeström, S., Stenzel, O., Thirkell, L., Varmuza, K., Zaprudin, B., Kissel, J., Hilchenbach, M., 2017. Nitrogen-to-carbon atomic ratio measured by COSIMA in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S506–S516. <https://doi.org/10.1093/mnras/stx2002>

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

Frenkel-Pinter, M., Samanta, M., Ashkenasy, G., Leman, L.J., 2020. Prebiotic Peptides: Molecular Hubs in the Origin of Life. *Chem. Rev.* 120, 4707–4765. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00664>

Gañán-Calvo, A.M., López-Herrera, J.M., Herrada, M.A., Ramos, A., Montanero, J.M., 2018. Review on the physics of electrospray: From electrokinetics to the operating conditions of single and coaxial Taylor cone-jets, and AC electrospray. *Journal of Aerosol Science, From Electro-Hydro-Dynamics of liquids for the production of charged droplets by Electro-Spray to applications for tailored Materials (aerosols, powders, coatings) and Environment* 125, 32–56. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.05.002>

Gasc, S., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Calmonte, U., Fiethe, B., Fuselier, S., Galli, A., Gombosi, T., Hoang, M., De Keyser, J., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2017. Change of outgassing pattern of 67P/Churyumov–Gerasimenko during the March 2016 equinox as seen by ROSINA. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S108–S117. <https://doi.org/10.1093/mnras/stx1412>

Goesmann, F., Brinckerhoff, W.B., Raulin, F., Goetz, W., Danell, R.M., Getty, S.A., Siljeström, S., Mißbach, H., Steininger, H., Arevalo, R.D., Buch, A., Freissinet, C., Grubisic, A., Meierhenrich, U.J., Pinnick, V.T., Stalport, F., Szopa, C., Vago, J.L., Lindner, R., Schulte, M.D., Brucato, J.R., Glavin, D.P., Grand, N., Li, X., van Amerom, F.H.W., the MOMA Science Team, 2017. The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments. *Astrobiology* 17, 655–685. <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1551>

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

Grotzinger, J.P., Sumner, D.Y., Kah, L.C., Stack, K., Gupta, S., Edgar, L., Rubin, D., Lewis, K., Schieber, J., Mangold, N., Milliken, R., Conrad, P.G., DesMarais, D., Farmer, J., Siebach, K., Calef, F., Hurowitz, J., McLennan, S.M., Ming, D., Vaniman, D., Crisp, J., Vasavada, A., Edgett, K.S., Malin, M., Blake, D., Gellert, R., Mahaffy, P., Wiens, R.C., Maurice, S., Grant, J.A., Wilson, S., Anderson, R.C., Beegle, L., Arvidson, R., Hallet, B., Sletten, R.S., Rice, M., Bell, J., Griffes, J., Ehlmann, B., Anderson, R.B., Bristow, T.F., Dietrich, W.E., Dromart, G., Eigenbrode, J., Fraeman, A., Hardgrove, C., Herkenhoff, K., Jandura, L., Kocurek, G., Lee, S., Leshin, L.A., Leveille, R., Limonadi, D., Maki, J., McCloskey, S., Meyer, M., Minitti, M., Newsom, H., Oehler, D., Okon, A., Palucis, M., Parker, T., Rowland, S., Schmidt, M., Squyres, S., Steele, A., Stolper, E., Summons, R., Treiman, A., Williams, R., Yingst, A., Team, M.S., Kemppinen, O., Bridges, N., Johnson, J.R., Cremers, D., Godber, A., Wadhwa, M., Wellington, D., McEwan, I., Newman, C., Richardson, M., Charpentier, A., Peret, L., King, P., Blank, J., Weigle, G., Li, S., Robertson, K., Sun, V., Baker, M., Edwards, C., Farley, K., Miller, H., Newcombe, M., Pilorget, C., Brunet,

C., Hipkin, V., L  veill  , R., Marchand, G., S  nchez, P.S., Favot, L., Cody, G., Flückiger, L., Lees, D., Nefian, A., Martin, M., Gailhanou, M., Westall, F., Israël, G., Agard, C., Baroukh, J., Donny, C., Gaboriaud, A., Guillemot, P., Lafaille, V., Lorigny, E., Paillet, A., Pérez, R., Saccoccio, M., Yana, C., Armien-Aparicio, C., Rodríguez, J.C., Blázquez, I.C., Gómez, F.G., Gómez-Elvira, J., Hettrich, S., Malvitte, A.L., Jiménez, M.M., Martínez-Fr  as, J., Martín-Soler, J., Mart  n-Torres, F.J., Jurado, A.M., Mora-Sotomayor, L., Caro, G.M., López, S.N., Peinado-González, V., Pla-Garc  a, J., Manfredi, J.A.R., Romeral-Planell  , J.J., Fuentes, S.A.S., Martinez, E.S., Redondo, J.T., Urqui-O'Callaghan, R., Mier, M.-P.Z., Chipera, S., Lacour, J.-L., Mauchien, P., Sirven, J.-B., Manning, H., Fairén, A., Hayes, A., Joseph, J., Sullivan, R., Thomas, P., Dupont, A., Lundberg, A., Melikechi, N., Mezzacappa, A., DeMarines, J., Grinspoon, D., Reitz, G., Prats, B., Atlaskin, E., Genzer, M., Harri, A.-M., Haukka, H., Kahanp   , H., Kauhanen, J., Paton, M., Polkko, J., Schmidt, W., Siili, T., Fabre, C., Wray, J., Wilhelm, M.B., Poitrasson, F., Patel, K., Gorevan, S., Indyk, S., Paulsen, G., Bish, D., Gondet, B., Langevin, Y., Geffroy, C., Baratoux, D., Berger, G., Cros, A., d'Uston, C., Forni, O., Gasnault, O., Lasue, J., Lee, Q.-M., Meslin, P.-Y., Pallier, E., Parot, Y., Pinet, P., Schr  der, S., Toplis, M., Lewin,   ., Brunner, W., Heydari, E., Achilles, C., Sutter, B., Cabane, M., Coscia, D., Szopa, C., Robert, F., Sautter, V., Le Mou  lic, S., Nachon, M., Buch, A., Stalport, F., Coll, P., François, P., Raulin, F., Teinturier, S., Cameron, J., Clegg, S., Cousin, A., DeLapp, D., Dingler, R., Jackson, R.S., Johnstone, S., Lanza, N., Little, C., Nelson, T., Williams, R.B., Jones, A., Kirkland, L., Baker, B., Cantor, B., Caplinger, M., Davis, S., Duston, B., Fay, D., Harker, D., Herrera, P., Jensen, E., Kennedy, M.R., Krezoski, G., Krysak, D., Lipkaman, L., McCartney, E., McNair, S., Nixon, B., Posiolova, L., Ravine, M., Salamon, A., Saper, L., Stoiber, K., Supulver, K., Van Beek, J., Van Beek, T., Zimdar, R., French, K.L., Iagnemma, K., Miller, K., Goesmann, F., Goetz, W., Hviid, S., Johnson, M., Lefavor, M., Lyness, E., Breves, E., Dyar, M.D., Fassett, C., Edwards, L., Haberle, R., Hoehler, T., Hollingsworth, J., Kahre, M., Keely, L., McKay, C., Bleacher, L., Brinckerhoff, W., Choi, D., Dworkin, J.P., Floyd, M., Freissinet, C., Garvin, J., Glavin, D., Harpold, D., Martin, D.K., McAdam, A., Pavlov, A., Raaen, E., Smith, M.D., Stern, J., Tan, F., Trainer, M., Posner, A., Voytek, M., Aubrey, A., Behar, A., Blaney, D., Brinza, D., Christensen, L., DeFlores, L., Feldman, J., Feldman, S., Flesch, G., Jun, I., Keymeulen, D., Mischna, M., Morookian, J.M., Pavri, B., Schoppers, M., Sengstacken, A., Simmonds, J.J., Spanovich, N., Juarez, M. de la T., Webster, C.R., Yen, A., Archer, P.D., Cucinotta, F., Jones, J.H., Morris, R.V., Niles, P., Rampe, E., Nolan, T., Fisk, M., Radziemski, L., Barraclough, B., Bender, S., Berman, D., Dobrea, E.N., Tokar, R., Cleghorn, T., Huntress, W., Manh  s, G., Hudgins, J., Olson, T., Stewart, N., Sarrazin, P., Vicenzi, E., Bullock, M., Ehresmann, B., Hamilton, V., Hassler, D., Peterson, J., Rafkin, S., Zeitlin, C., Fedosov, F., Golovin, D., Karpushkina, N., Kozyrev, A., Litvak, M., Malakhov, A., Mitrofanov, I., Mokrousov, M., Nikiforov, S., Prokhorov, V., Sanin, A., Tretyakov, V., Varenikov, A., Vostrukhin, A., Kuzmin, R., Clark, B., Wolff, M., Botta, O., Drake, D., Bean, K., Lemmon, M., Schwenzer, S.P., Lee, E.M., Sucharski, R., Hern  ndez, M.  . de P.,   valos, J.J.B., Ramos, M., Kim, M.-H., Malespin, C., Plante, I., Muller, J.-P., Navarro-González, R., Ewing, R., Boynton, W., Downs, R., Fitzgibbon, M., Harshman, K., Morrison, S., Kortmann, O., Williams, A., Lugmair, G., Wilson, M.A., Jakosky, B., Balic-Zunic, T., Frydenvang, J., Jensen, J.K., Kinch, K., Koefoed, A., Madsen, M.B., Stipp, S.L.S., Boyd, N., Campbell, J.L., Perrett, G., Pradler, I., VanBommel, S., Jacob, S., Owen, T., Savij  rvi, H., Boehm, E., B  ttcher, S., Burmeister, S., Guo, J., K  hler, J., Garc  a, C.M., Mueller-Mellin, R., Wimmer-Schweingruber, R., Bridges, J.C., McConnochie, T., Benna, M., Franz, H., Bower, H., Brunner, A., Blau, H., Boucher, T., Carmosino, M., Atreya, S., Elliott, H., Halleaux, D., Renn  , N., Wong, M., Pepin, R., Elliott, B., Spray, J., Thompson, L., Gordon, S., Ollila, A., Williams, J., Vasconcelos, P., Bentz, J., Nealson, K., Popa, R., Moersch, J., Tate, C., Day, M., Francis, R., McCullough, E., Cloutis, E., ten Kate, I.L., Scholes, D., Slavney, S., Stein, T., Ward, J., Berger, J., Moores, J.E., 2014. A Habitable Fluvio-Lacustrine Environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science* 343, 1242777. <https://doi.org/10.1126/science.1242777>

Gudipati, M.S., Yang, R., 2012. IN-SITU PROBING OF RADIATION-INDUCED PROCESSING OF ORGANICS IN ASTROPHYSICAL ICE ANALOGS—NOVEL LASER DESORPTION LASER IONIZATION TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROSCOPIC STUDIES. *ApJL* 756, L24. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/756/1/L24>

Han, L., Showman, A.P., 2005. Thermo-compositional convection in Europa's icy shell with salinity. *Geophysical Research Letters* 32, L20201. <https://doi.org/10.1029/2005GL023979>

Hand, K.P., Sotin, C., Hayes, A., Coustenis, A., 2020. On the Habitability and Future Exploration of Ocean Worlds. *Space Sci Rev* 216, 95. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00713-7>

Hässig, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Galand, M., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Jäckel, A., Keller, H.U., Kopp, E., Korth, A., Kührt, E., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Neefs, E., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tornow, C., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2015. Time variability and heterogeneity in the coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science* 347, aaa0276. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0276>

Hendrix, A.R., Hurford, T.A., Barge, L.M., Bland, M.T., Bowman, J.S., Brinckerhoff, W., Buratti, B.J., Cable, M.L., Castillo-Rogez, J., Collins, G.C., Diniega, S., German, C.R., Hayes, A.G., Hoehler, T., Hosseini, S., Howett, C.J.A., McEwen, A.S., Neish, C.D., Neveu, M., Nordheim, T.A., Patterson, G.W., Patthoff, D.A., Phillips, C., Rhoden, A., Schmidt, B.E., Singer, K.N., Soderblom, J.M., Vance, S.D., 2019. The NASA Roadmap to Ocean Worlds. *Astrobiology* 19, 1–27. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1955>

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

Hilchenbach, M., Kissel, J., Langevin, Y., Briois, C., Hoerner, H. von, Koch, A., Schulz, R., Silén, J., Altwegg, K., Colangeli, L., Cottin, H., Engrand, C., Fischer, H., Glasmachers, A., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Lehto, H., Lehto, K., Raulin, F., Roy, L.L., Rynö, J., Steiger, W., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Varmuza, K., Wanczek, K.-P., Altobelli, N., Baklouti, D., Bardyn, A., Fray, N., Krüger, H., Ligier, N., Lin, Z., Martin, P., Merouane, S., Orthous-Daunay, F.R., Paquette, J., Revillet, C., Siljeström, S., Stenzel, O., Zaprudin, B., 2016. COMET 67P/CHURYUMOV–GERASIMENKO: CLOSE-UP ON DUST PARTICLE FRAGMENTS. *ApJ* 816, L32. <https://doi.org/10.3847/2041-8205/816/2/L32>

Ho, C., Lam, C., Chan, M., Cheung, R., Law, L., Lit, L., Ng, K., Suen, M., Tai, H., 2003. Electrospray Ionisation Mass Spectrometry: Principles and Clinical Applications. *Clin Biochem Rev* 24, 3–12.

Hoang, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Beth, A., Bieler, A., Calmonte, U., Combi, M.R., Keyser, J.D., Fiethe, B., Fougere, N., Fuselier, S.A., Galli, A., Garnier, P., Gasc, S., Gombosi, T., Hansen, K.C., Jäckel, A., Korth, A., Lasue, J., Roy, L.L., Mall, U., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Toubanc, D., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2017. The heterogeneous coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by ROSINA: H₂O, CO₂, and CO from September 2014 to February 2016. *A&A* 600, A77. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629900>

Hoefs, J., 2018. Stable Isotope Geochemistry, 8ème édition. ed. Springer International Publishing.

Hoffmann, J.H., Hodges Jr., R.R., Johnson, F.S., Evans, D.E., 1973. Lunar Atmospheric Composition Experiment, in: Apollo 17 Preliminary Science Report.

Howell, S.M., Pappalardo, R.T., 2020. NASA's Europa Clipper—a mission to a potentially habitable ocean world. *Nat Commun* 11, 1311. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15160-9>

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

Iess, L., Jacobson, R.A., Ducci, M., Stevenson, D.J., Lunine, J.I., Armstrong, J.W., Asmar, S.W., Racioppa, P., Rappaport, N.J., Tortora, P., 2012. The Tides of Titan. *Science* 337, 457–459. <https://doi.org/10.1126/science.1219631>

Iess, L., Stevenson, D.J., Parisi, M., Hemingway, D., Jacobson, R.A., Lunine, J.I., Nimmo, F., Armstrong, J.W., Asmar, S.W., Ducci, M., Tortora, P., 2014. The Gravity Field and Interior Structure of Enceladus. *Science* 344, 78–80. <https://doi.org/10.1126/science.1250551>

Isnard, R., Bardyn, A., Fray, N., Briois, C., Cottin, H., Paquette, J., Stenzel, O., Alexander, C., Baklouti, D., Engrand, C., Orthous-Daunay, F.-R., Siljeström, S., Varmuza, K., Hilchenbach, M., 2019. H/C elemental ratio of the refractory organic matter in cometary particles of 67P/Churyumov-Gerasimenko. *A&A* 630, A27. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201834797>

Israël, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Brun, J.-F., Chassefière, E., Coll, P., Condé, E., Coscia, D., Hauchecorne, A., Millian, P., Nguyen, M.-J., Owen, T., Riedler, W., Samuelson, R.E., Siguier, J.-M., Steller, M., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., 2005. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature* 438, 796–799. <https://doi.org/10.1038/nature04349>

Jia, X., Kivelson, M.G., Khurana, K.K., Kurth, W.S., 2018. Evidence of a plume on Europa from Galileo magnetic and plasma wave signatures. *Nat Astron* 2, 459–464. <https://doi.org/10.1038/s41550-018-0450-z>

Karas, M., Bachmann, D., Bahr, U., Hillenkamp, F., 1987. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 78, 53–68. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(87\)87041-6](https://doi.org/10.1016/0168-1176(87)87041-6)

Kasting, J.F., Whitmire, D.P., Reynolds, R.T., 1993. Habitable Zones around Main Sequence Stars. *Icarus* 101, 108–128. <https://doi.org/10.1006/icar.1993.1010>

Kattenhorn, S.A., Prockter, L.M., 2014. Evidence for subduction in the ice shell of Europa. *Nature Geosci* 7, 762–767. <https://doi.org/10.1038/ngeo2245>

Kempf, S., Altobelli, N., Briois, C., Grün, E., Horanyi, M., Postberg, F., Schmidt, J., Srama, R., Tobie, G., Zolotov, M., 2014. SUDA: A Dust Mass Spectrometer for Compositional Surface Mapping for a Mission to Europa, EPSC 2014.

Kempf, S., Beckmann, U., Moragas-Klostermeyer, G., Postberg, F., Srama, R., Economou, T., Schmidt, J., Spahn, F., Grün, E., 2008. The E ring in the vicinity of Enceladus: I. Spatial distribution and properties of the ring particles. *Icarus* 193, 420–437. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.06.027>

Khare, B.N., Sagan, C., Ogino, H., Nagy, B., Er, C., Schram, K.H., Arakawa, E.T., 1986. Amino acids derived from Titan Tholins. *Icarus* 68, 176–184. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(86\)90080-1](https://doi.org/10.1016/0019-1035(86)90080-1)

Khurana, K.K., Kivelson, M.G., Stevenson, D.J., Schubert, G., Russell, C.T., Walker, R.J., Polanskey, C., 1998. Induced magnetic fields as evidence for subsurface oceans in Europa and Callisto. *Nature* 395, 777–780. <https://doi.org/10.1038/27394>

Kind, T., Fiehn, O., 2006. Metabolomic database annotations via query of elemental compositions: Mass accuracy is insufficient even at less than 1 ppm. *BMC Bioinformatics* 7, 234. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-7-234>

Kingdon, K.H., 1923. A Method for the Neutralization of Electron Space Charge by Positive Ionization at Very Low Gas Pressures. *Phys. Rev.* 21, 408–418. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.21.408>

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

Kivelson, M.G., Khurana, K.K., Russell, C.T., Volwerk, M., Walker, R.J., Zimmer, C., 2000. Galileo Magnetometer Measurements: A Stronger Case for a Subsurface Ocean at Europa. *Science* 289, 1340–1343. <https://doi.org/10.1126/science.289.5483.1340>

Kivelson, M.G., Khurana, K.K., Volwerk, M., 2002. The Permanent and Inductive Magnetic Moments of Ganymede. *Icarus* 157, 507–522. <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6834>

- Kleinekofort, W., Avdiev, J., Brutschy, B., 1996. A new method of laser desorption mass spectrometry for the study of biological macromolecules. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 152, 135–142. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04330-6](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04330-6)
- Klenner, F., Postberg, F., Hillier, J., Khawaja, N., Reviol, R., Srama, R., Abel, B., Stolz, F., Kempf, S., 2019. Analogue spectra for impact ionization mass spectra of water ice grains obtained at different impact speeds in space. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 33, 1751–1760. <https://doi.org/10.1002/rcm.8518>
- Knight, R.D., 1981. Storage of ions from laser-produced plasmas. *Appl. Phys. Lett.* 38, 221–223. <https://doi.org/10.1063/1.92315>
- Knolhoff, A.M., Callahan, J.H., Croley, T.R., 2014. Mass Accuracy and Isotopic Abundance Measurements for HR-MS Instrumentation: Capabilities for Non-Targeted Analyses. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25, 1285–1294. <https://doi.org/10.1021/jasms.8b04805>
- Korablev, O., Vandaele, A.C., Montmessin, F., Fedorova, A., Trokhimovskiy, A., Forget, F., Lefèvre, F., Daerden, F., Thomas, I., Trompet, L., Erwin, J., Aoki, S., Robert, S., Neary, L., Viscardy, S., Grigoriev, A., Ignatiev, N., Shakun, A., Patrakeeve, A., Duxbury, N., 2019. No detection of methane on Mars from early ExoMars Trace Gas Orbiter observations. *Nature* 568. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1096-4>
- Krasnokutski, S.A., Chuang, K.-J., Jäger, C., Ueberschaar, N., Henning, T., 2022. A pathway to peptides in space through the condensation of atomic carbon. *Nat Astron* 6, 381–386. <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01577-9>
- Kuiper, G.P., 1944. Titan: a Satellite with an Atmosphere. *The Astrophysical Journal* 100, 378. <https://doi.org/10.1086/144679>
- Kunde, V.G., Aikin, A.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Maguire, W.C., Samuelson, R.E., 1981. C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's atmosphere. *Nature* 292, 686–688. <https://doi.org/10.1038/292686a0>
- Lange, O., Damoc, E., Wiegand, A., Makarov, A., 2014. Enhanced Fourier transform for Orbitrap mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 369, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.05.019>
- Langevin, Y., Hilchenbach, M., Ligier, N., Merouane, S., Hornung, K., Engrand, C., Schulz, R., Kissel, J., Rynö, J., Eng, P., 2016. Typology of dust particles collected by the COSIMA mass spectrometer in the inner coma of 67P/Churyumov Gerasimenko. *Icarus* 271, 76–97. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.01.027>
- Le Roy, L., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M.R., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hässig, M., Jäckel, A., Rubin, M., Tzou, C.-Y., 2015a. Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. *A&A* 583, A1. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526450>
- Le Roy, L., Bardyn, A., Briois, C., Cottin, H., Fray, N., Thirkell, L., Hilchenbach, M., 2015b. COSIMA calibration for the detection and characterization of the cometary solid organic matter. *Planetary and Space Science* 105, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.08.015>
- Lebreton, J.-P., Coustenis, A., Lunine, J., Raulin, F., Owen, T., Strobel, D., 2009. Results from the Huygens probe on Titan. *Astron Astrophys Rev* 17, 149–179. <https://doi.org/10.1007/s00159-009-0021-5>
- Ligier, N., Poulet, F., Carter, J., Brunetto, R., Gourgéot, F., 2016. VLT/SINFONI OBSERVATIONS OF EUROPA: NEW INSIGHTS INTO THE SURFACE COMPOSITION. *AJ* 151, 163. <https://doi.org/10.3847/0004-6256/151/6/163>
- Luffer, D.R., Schram, K.H., 1990. Electron ionization mass spectrometry of synthetic C₆₀. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 4, 552–556. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290041218>

Lunine, J.I., 2017. Ocean worlds exploration. *Acta Astronautica* 131, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2016.11.017>

MacKenzie, S., Neveu, M., Davila, A., Lunine, J., Craft, K., Cable, M., Phillips-Lander, C., Hofgartner, J., Eigenbrode, J., Waite, J., Glein, C., Gold, R., Greenauer, P., Kirby, K., Bradburne, C., Kounaves, S., Malaska, M., Postberg, F., Patterson, G., Spilker, L., 2021. The Enceladus Orbilander Mission Concept: Balancing Return and Resources in the Search for Life. *The Planetary Science Journal* 2, 77. <https://doi.org/10.3847/PSJ/abe4da>

Maguire, W.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Kunde, V.G., Samuelson, R.E., 1981. C₃H₈ and C₃H₄ in Titan's atmosphere. *Nature* 292, 683–686. <https://doi.org/10.1038/292683a0>

Mahaffy, P.R., Webster, C.R., Cabane, M., Conrad, P.G., Coll, P., Atreya, S.K., Arvey, R., Barciniak, M., Benna, M., Bleacher, L., Brinckerhoff, W.B., Eigenbrode, J.L., Carignan, D., Cascia, M., Chalmers, R.A., Dworkin, J.P., Errigo, T., Everson, P., Franz, H., Farley, R., Feng, S., Frazier, G., Freissinet, C., Glavin, D.P., Harpold, D.N., Hawk, D., Holmes, V., Johnson, C.S., Jones, A., Jordan, P., Kellogg, J., Lewis, J., Lyness, E., Malespin, C.A., Martin, D.K., Maurer, J., McAdam, A.C., McLennan, D., Nolan, T.J., Noriega, M., Pavlov, A.A., Prats, B., Raaen, E., Sheinman, O., Sheppard, D., Smith, J., Stern, J.C., Tan, F., Trainer, M., Ming, D.W., Morris, R.V., Jones, J., Gundersen, C., Steele, A., Wray, J., Botta, O., Leshin, L.A., Owen, T., Battel, S., Jakosky, B.M., Manning, H., Squyres, S., Navarro-González, R., McKay, C.P., Raulin, F., Sternberg, R., Buch, A., Sorensen, P., Kline-Schoder, R., Coscia, D., Szopa, C., Teinturier, S., Baffes, C., Feldman, J., Flesch, G., Forouhar, S., Garcia, R., Keymeulen, D., Woodward, S., Block, B.P., Arnett, K., Miller, R., Edmonson, C., Gorevan, S., Mumm, E., 2012. The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Sci Rev* 170, 401–478. <https://doi.org/10.1007/s11214-012-9879-z>

Makarov, A., 2000. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis. *Anal Chem* 72, 1156–1162. <https://doi.org/10.1021/ac991131p>

Makarov, A., Denisov, E., Kholomeev, A., Balschun, W., Lange, O., Strupat, K., Horning, S., 2006. Performance evaluation of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer. *Anal Chem* 78, 2113–2120. <https://doi.org/10.1021/ac0518811>

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

Mangold, N., Baratoux, D., Witasse, O., Encrenaz, T., Sotin, C., 2016. Mars: a small terrestrial planet. *Astron Astrophys Rev* 24, 15. <https://doi.org/10.1007/s00159-016-0099-5>

Marshall, S.M., Murray, A.R.G., Cronin, L., 2017. A probabilistic framework for identifying biosignatures using Pathway Complexity. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 375, 20160342. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0342>

Mathur, R., O'Connor, P.B., 2009. Artifacts in Fourier transform mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 23, 523–529. <https://doi.org/10.1002/rcm.3904>

Matson, D.L., Castillo, J.C., Lunine, J., Johnson, T.V., 2007. Enceladus' plume: Compositional evidence for a hot interior. *Icarus* 187, 569–573. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.10.016>

McCord, T.B., Hansen, G.B., Fanale, F.P., Carlson, R.W., Matson, D.L., Johnson, T.V., Smythe, W.D., Crowley, J.K., Martin, P.D., Ocampo, A., Hibbitts, C.A., Granahan, J.C., THE NIMS TEAM, 1998. Salts on Europa's Surface Detected by Galileo's Near Infrared Mapping Spectrometer. *Science* 280, 1242–1245. <https://doi.org/10.1126/science.280.5367.1242>

McKay, C.P., 2004. What Is Life—and How Do We Search for It in Other Worlds? *PLOS Biology* 2, e302. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0020302>

McKinnon, W.B., 2015. Effect of Enceladus's rapid synchronous spin on interpretation of Cassini gravity. *Geophysical Research Letters* 42, 2137–2143. <https://doi.org/10.1002/2015GL063384>

Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* 117, 528–529. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>

Milliken, R.E., Grotzinger, J.P., Thomson, B.J., 2010. Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater. *Geophysical Research Letters* 37. <https://doi.org/10.1029/2009GL041870>

Ming, D.W., Archer, P.D., Glavin, D.P., Eigenbrode, J.L., Franz, H.B., Sutter, B., Brunner, A.E., Stern, J.C., Freissinet, C., McAdam, A.C., Mahaffy, P.R., Cabane, M., Coll, P., Campbell, J.L., Atreya, S.K., Niles, P.B., Bell, J.F., Bish, D.L., Brinckerhoff, W.B., Buch, A., Conrad, P.G., Des Marais, D.J., Ehlmann, B.L., Fairén, A.G., Farley, K., Flesch, G.J., Francois, P., Gellert, R., Grant, J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J.A., Leshin, L.A., Lewis, K.W., McLennan, S.M., Miller, K.E., Moersch, J., Morris, R.V., Navarro-González, R., Pavlov, A.A., Perrett, G.M., Pradler, I., Squyres, S.W., Summons, R.E., Steele, A., Stolper, E.M., Sumner, D.Y., Szopa, C., Teinturier, S., Trainer, M.G., Treiman, A.H., Vaniman, D.T., Vasavada, A.R., Webster, C.R., Wray, J.J., Yingst, R.A., MSL Science Team, 2014. Volatile and organic compositions of sedimentary rocks in Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. *Science* 343, 1245267. <https://doi.org/10.1126/science.1245267>

Mitri, G., Meriggiola, R., Hayes, A., Lefevre, A., Tobie, G., Genova, A., Lunine, J.I., Zebker, H., 2014. Shape, topography, gravity anomalies and tidal deformation of Titan. *Icarus* 236, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.03.018>

Morse, A., Mousis, O., Sheridan, S., Morgan, G., Andrews, D., Barber, S., Wright, I., 2015. Low CO/CO₂ ratios of comet 67P measured at the Abydos landing site by the Ptolemy mass spectrometer. *A&A* 583, A42. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526624>

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

Mustard, J.F., Murchie, S.L., Pelkey, S.M., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., Grant, J.A., Bibring, J.-P., Poulet, F., Bishop, J., Dobrea, E.N., Roach, L., Seelos, F., Arvidson, R.E., Wiseman, S., Green, R., Hash, C., Humm, D., Malaret, E., McGovern, J.A., Seelos, K., Clancy, T., Clark, R., Marais, D.D., Izenberg, N., Knudson, A., Langevin, Y., Martin, T., McGuire, P., Morris, R., Robinson, M., Roush, T., Smith, M., Swayze, G., Taylor, H., Titus, T., Wolff, M., 2008. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature* 454, 305–309. <https://doi.org/10.1038/nature07097>

Navarro-González, R., Navarro, K.F., Rosa, J. de la, Iñiguez, E., Molina, P., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R., McKay, C.P., 2006. The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization–gas chromatography–MS and their implications for the Viking results. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 16089–16094. <https://doi.org/10.1073/pnas.0604210103>

Nealson, K.H., 1997. The limits of life on Earth and searching for life on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 102, 23675–23686. <https://doi.org/10.1029/97JE01996>

Neveu, M., Hays, L.E., Voytek, M.A., New, M.H., Schulte, M.D., 2018. The Ladder of Life Detection. *Astrobiology* 18, 1375–1402. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1773>

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

Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Carignan, G.R., Demick, J.E., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.I., Kasprzak, W.T., Owen, T.C., Paulkovich, M., Raulin, F.,

Raaen, E., Way, S.H., 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* 438, 779–784. <https://doi.org/10.1038/nature04122>

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

Nier, A.O., Hanson, W.B., Seiff, A., McElroy, M.B., Spencer, N.W., Duckett, R.J., Knight, T.C.D., Cook, W.S., 1976. Composition and Structure of the Martian Atmosphere: Preliminary Results from Viking 1. *Science* 193, 786–788. <https://doi.org/10.1126/science.193.4255.786>

Nier, A.O., McElroy, M.B., 1977. Composition and structure of Mars' Upper atmosphere: Results from the neutral mass spectrometers on Viking 1 and 2. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 82, 4341–4349. <https://doi.org/10.1029/J082i028p04341>

Oksman, P., 1995. A Fourier transform time-of-flight mass spectrometer. A SIMION calculation approach. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 141, 67–76. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(94\)04086-M](https://doi.org/10.1016/0168-1176(94)04086-M)

Olsen, J.V., Godoy, L.M.F. de, Li, G., Macek, B., Mortensen, P., Pesch, R., Makarov, A., Lange, O., Horning, S., Mann, M., 2005. Parts per Million Mass Accuracy on an Orbitrap Mass Spectrometer via Lock Mass Injection into a C-trap. *Molecular & Cellular Proteomics* 4, 2010–2021. <https://doi.org/10.1074/mcp.T500030-MCP200>

Palmer, P.T., Limero, T.F., 2001. Mass spectrometry in the U.S. space program: past, present, and future. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 12, 656–675. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(01\)00249-5](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(01)00249-5)

Pappalardo, R.T., Belton, M.J.S., Breneman, H.H., Carr, M.H., Chapman, C.R., Collins, G.C., Denk, T., Fagents, S., Geissler, P.E., Giese, B., Greeley, R., Greenberg, R., Head, J.W., Helfenstein, P., Hoppa, G., Kadel, S.D., Klaasen, K.P., Klemaszewski, J.E., Magee, K., McEwen, A.S., Moore, J.M., Moore, W.B., Neukum, G., Phillips, C.B., Prockter, L.M., Schubert, G., Senske, D.A., Sullivan, R.J., Tufts, B.R., Turtle, E.P., Wagner, R., Williams, K.K., 1999. Does Europa have a subsurface ocean? Evaluation of the geological evidence. *Journal of Geophysical Research: Planets* 104, 24015–24055. <https://doi.org/10.1029/1998JE000628>

Paquette, J., ENGRAND, C., Stenzel, O., Hilchenbach, M., Kissel, J., Cosima Team, T., 2016. Searching for calcium-aluminum-rich inclusions in cometary particles with Rosetta/COSIMA. *Meteoritics and Planetary Science* 51, 1340–1352. <https://doi.org/10.1111/maps.12669>

Paquette, J.A., Fray, N., Bardyn, A., Engrand, C., Alexander, C.M.O., Siljeström, S., Cottin, H., Merouane, S., Isnard, R., Stenzel, O.J., Fischer, H., Rynö, J., Kissel, J., Hilchenbach, M., 2021. D/H in the refractory organics of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by Rosetta/COSIMA. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 504, 4940–4951. <https://doi.org/10.1093/mnras/stab1028>

Paul, W., Steinwedel, H., 1953. Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld. *Zeitschrift Naturforschung Teil A* 8, 448. <https://doi.org/10.1515/zna-1953-0710>

Perry, M.E., Teolis, B.D., Hurley, D.M., Magee, B.A., Waite, J.H., Brockwell, T.G., Perryman, R.S., McNutt, R.L., 2015. Cassini INMS measurements of Enceladus plume density. *Icarus* 257, 139–162. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.04.037>

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

Plankensteiner, K., Reiner, H., Rode, B.M., 2005. Prebiotic Chemistry: The Amino Acid and Peptide World. *Current Organic Chemistry* 9, 1107–1114. <https://doi.org/10.2174/1385272054553640>

Pomerantz, A.E., Mullins, O.C., Paul, G., Ruzicka, J., Sanders, M., 2011. Orbitrap Mass Spectrometry: A Proposal for Routine Analysis of Nonvolatile Components of Petroleum. *Energy Fuels* 25, 3077–3082. <https://doi.org/10.1021/ef200359n>

Postberg, F., Kempf, S., Hillier, J.K., Srama, R., Green, S.F., McBride, N., Grün, E., 2008. The E-ring in the vicinity of Enceladus. II. Probing the moon's interior—The composition of E-ring particles. *Icarus* 193, 438–454. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.09.001>

Postberg, F., Kempf, S., Schmidt, J., Brilliantov, N., Beinsen, A., Abel, B., Buck, U., Srama, R., 2009. Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. *Nature* 459, 1098–1101. <https://doi.org/10.1038/nature08046>

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

Postberg, F., Schmidt, J., Hillier, J., Kempf, S., Srama, R., 2011. A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. *Nature* 474, 620–622. <https://doi.org/10.1038/nature10175>

Regert, M., Rolando, C., 2002. Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 74, 965–975. <https://doi.org/10.1021/ac0155862>

Reh, K., Spilker, L., Lunine, J.I., Waite, J.H., Cable, M.L., Postberg, F., Clark, K., 2016. Enceladus Life Finder: The search for life in a habitable Moon, in: 2016 IEEE Aerospace Conference. Presented at the 2016 IEEE Aerospace Conference, IEEE, Big Sky, MT, USA, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/AERO.2016.7500813>

Ren, Z., Guo, M., Cheng, Y., Wang, Y., Sun, W., Zhang, H., Dong, M., Li, G., 2018. A review of the development and application of space miniature mass spectrometers. *Vacuum* 155, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.05.048>

Roatsch, Th., Wählich, M., Hoffmeister, A., Matz, K.-D., Scholten, F., Kersten, E., Wagner, R., Denk, T., Neukum, G., Porco, C., 2008. High-resolution Dione atlas derived from Cassini-ISS images. *Planetary and Space Science* 56, 1499–1505. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.06.008>

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

Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Dhooghe, F., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2015. Molecular nitrogen in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature. *Science* 348, 232–235. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6100>

Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Combi, M.R., De Keyser, J., Drozdovskaya, M., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hänni, N., Hansen, K.C., Mall, U., Rème, H., Schroeder, I.R.H.G., Schuhmann, M., Sémon, T., Waite, J.H., Wampfler, S.F., Wurz, P., 2019. Elemental and molecular abundances in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 489, 594–607. <https://doi.org/10.1093/mnras/stz2086>

Sagan, C., Khare, B.N., 1979. Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* 277, 102–107. <https://doi.org/10.1038/277102a0>

Sagan, C., Thompson, W.R., Carlson, R., Gurnett, D., Hord, C., 1993. A search for life on Earth from the Galileo spacecraft. *Nature* 365, 715–721. <https://doi.org/10.1038/365715a0>

Sagan, C., Thompson, W.R., Khare, B.N., 1985. Titan's organic chemistry. International Astronomical Union book series, volume 112, 107–121.

Samuelson, R.E., Maguire, W.C., Hanel, R.A., Kunde, V.G., Jennings, D.E., Yung, Y.L., Aikin, A.C., 1983. CO₂ on Titan. *Journal of Geophysical Research* A 88, 8709–8715.

Sanderink, A., Klenner, F., Zymak, I., Briois, C., Žabka, J., Postberg, F., Gaubicher, B., Abel, B., Charvat, A., Cherville, B., Lebreton, J.-P., Thirkell, L., 2021. OLYMPIA-LILBID: a new approach for calibrating spaceborne hypervelocity ice grain detectors using high-resolution mass spectrometry, AGU Fall Meeting 2021.

Schmidt, J., Brilliantov, N., Spahn, F., Kempf, S., 2008. Slow dust in Enceladus' plume from condensation and wall collisions in tiger stripe fractures. *Nature* 451, 685–688. <https://doi.org/10.1038/nature06491>

Schmitt-Kopplin, P., Kanawati, B., 2019. Fundamentals and Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry. Elsevier.

Scigelova, M., Hornshaw, M., Giannakopoulos, A., Makarov, A., 2011. Fourier Transform Mass Spectrometry. *Mol Cell Proteomics* 10, M111.009431. <https://doi.org/10.1074/mcp.M111.009431>

Scigelova, M., Makarov, A., 2006. Orbitrap mass analyzer--overview and applications in proteomics. *Proteomics* 6 Suppl 2, 16–21. <https://doi.org/10.1002/pmic.200600528>

Selliez, L., 2018. Optimisation de l'analyse de la matière organique à l'aide d'un nouveau spectromètre de masse basé sur le CosmOrbitrap dans un contexte de future mission spatiale. Manuscrit de thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Selliez, L., Briois, C., Carrasco, N., Thirkell, L., Thissen, R., Ito, M., Orthous-Daunay, F.-R., Chalumeau, G., Colin, F., Cottin, H., Engrand, C., Flandinet, L., Fray, N., Gaubicher, B., Grand, N., Lebreton, J.-P., Makarov, A., Ruocco, S., Szopa, C., Vuitton, V., Zapf, P., 2019. Identification of organic molecules with a laboratory prototype based on the Laser Ablation-CosmOrbitrap. *Planetary and Space Science* 170, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2019.03.003>

Selliez, L., Maillard, J., Cherville, B., Gautier, T., Thirkell, L., Gaubicher, B., Schmitz-Afonso, I., Afonso, C., Briois, C., Carrasco, N., 2020. High-resolution mass spectrometry for future space missions: Comparative analysis of complex organic matter with LAB-CosmOrbitrap and laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 34, e8645. <https://doi.org/10.1002/rcm.8645>

Sommer, H., Thomas, H.A., Hipple, J.A., 1951. The Measurement of $\frac{e}{M}$ by Cyclotron Resonance. *Phys. Rev.* 82, 697–702. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.697>

Sotin, C., Tobie, G., 2004. Internal structure and dynamics of the large icy satellites. *Comptes Rendus Physique* 5, 769–780. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2004.08.001>

Southard, A., 2022. Integration of a dual source linear ion trap and Orbitrap analyzer for in situ detection and characterization of biosignatures on Enceladus, Europa, and Ceres. *Astrobiology Science Conference*, 2022

Sparks, W.B., Schmidt, B.E., McGrath, M.A., Hand, K.P., Spencer, J.R., Cracraft, M., Deustua, S.E., 2017. Active Cryovolcanism on Europa? *ApJL* 839, L18. <https://doi.org/10.3847/2041-8213/aa67f8>

Spiers, E.M., Weber, J.M., Venigalla, C., Annex, A.M., Chen, C.P., Lee, C., Gray, P.C., McIntyre, K.J., Berdis, J.R., Mogan, S.R.C., Pereira, P. do V., Kumar, S., O'Neill, W., Czajka, E.A., Johnson, P.E., Pascuzzo, A., Tallapragada, S., Phillips, D., Mitchell, K., Nash, A., Scully, J., Lowes, L., 2021. Tiger: Concept Study for a New Frontiers Enceladus Habitability Mission. *Planet. Sci. J.* 2, 195. <https://doi.org/10.3847/PSJ/ac19b7>

Srama, R., Ahrens, T.J., Altobelli, N., Auer, S., Bradley, J.G., Burton, M., Dikarev, V.V., Economou, T., Fechtig, H., Görlich, M., Grande, M., Graps, A., Grün, E., Havnes, O., Helfert, S., Horanyi, M., Igenbergs, E., Jessberger, E.K., Johnson, T.V., Kempf, S., Krivov, A.V., Krüger, H., Mockler-Ahlreep, A., Moragas-Klostermeyer, G., Lamy, P., Landgraf, M., Linkert, D., Linkert, G., Lura, F., McDonnell, J. a. M., Möhlmann, D., Morfill, G.E., Müller, M., Roy, M., Schäfer, G., Schlotzhauer, G., Schwehm, G.H., Spahn, F., Stübig, M., Svestka, J., Tschernjawski, V., Tuzzolino, A.J., Wäsch, R., Zook, H.A., 2004. The Cassini Cosmic Dust Analyzer. *Space Sci Rev* 114, 465–518. <https://doi.org/10.1007/s11214-004-1435-z>

Srama, R., Kempf, S., Moragas-Klostermeyer, G., Altobelli, N., Auer, S., Beckmann, U., Bugiel, S., Burton, M., Economou, T., Fechtig, H., Fiege, K., Green, S.F., Grande, M., Havnes, O., Hillier, J.K., Helfert, S., Horanyi, M., Hsu, S., Igenbergs, E., Jessberger, E.K., Johnson, T.V., Khalisi, E., Krüger, H., Matt, G., Mockler, A., Lamy, P., Linkert, G., Lura, F., Möhlmann, D., Morfill, G.E., Otto, K., Postberg, F., Roy, M., Schmidt, J., Schwehm, G.H., Spahn, F., Sterken, V., Svestka, J., Tschernjawski, V., Grün, E., Röser, H.-P., 2011. The Cosmic Dust Analyzer onboard Cassini: ten years of discoveries. *CEAS Space J* 2, 3–16. <https://doi.org/10.1007/s12567-011-0014-x>

Stettin, D., Poulin, R.X., Pohnert, G., 2020. Metabolomics Benefits from Orbitrap GC-MS-Comparison of Low- and High-Resolution GC-MS. *Metabolites* 10, E143. <https://doi.org/10.3390/metabo10040143>

Szopa, C., Freissinet, C., Glavin, D.P., Millan, M., Buch, A., Franz, H.B., Summons, R.E., Sumner, D.Y., Sutter, B., Eigenbrode, J.L., Williams, R.H., Navarro-González, R., Guzman, M., Malespin, C., Teinturier, S., Mahaffy, P.R., Cabane, M., 2020. First Detections of Dichlorobenzene Isomers and Trichloromethylpropane from Organic Matter Indigenous to Mars Mudstone in Gale Crater, Mars: Results from the Sample Analysis at Mars Instrument Onboard the Curiosity Rover. *Astrobiology* 20, 292–306. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1908>

Tajeddine, R., Rambaux, N., Lainey, V., Charnoz, S., Richard, A., Rivoldini, A., Noyelles, B., 2014. Constraints on Mimas' interior from Cassini ISS libration measurements. *Science* 346, 322–324. <https://doi.org/10.1126/science.1255299>

Teolis, B.D., Perry, M.E., Hansen, C.J., Waite, J.H., Porco, C.C., Spencer, J.R., Howett, C.J.A., 2017. Enceladus Plume Structure and Time Variability: Comparison of Cassini Observations. *Astrobiology* 17, 926–940. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1647>

Thomas, P.C., Tajeddine, R., Tiscareno, M.S., Burns, J.A., Joseph, J., Lored, T.J., Helfenstein, P., Porco, C., 2016. Enceladus's measured physical libration requires a global subsurface ocean. *Icarus* 264, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.08.037>

Thomson, S.J.J., 1913. Rays of positive electricity and their application to chemical analyses. Longmans, Green and Co., London, New York [etc.].

Vago, J., Lorenzoni, L., Calantropio, F., Zashchirinskiy, A., 2015a. Selecting a landing site for the ExoMars 2018 mission. *Solar System Research* 49, 538–542. <https://doi.org/10.1134/S0038094615070205>

Vago, J., Westall, F., Teams, L., Coates, A., Jaumann, R., Korablev, O., Ciarletti, V., Mitrofanov, I., Josset, J.-L., De Sanctis, M.C., Bibring, J.-P., Rull, F., Goesmann, F., Steininger, H., Goetz, W., Brinckerhoff, W., Szopa, C., Raulin, F., Edwards, H., Team, the, 2017. Habitability on Early Mars and the Search for Biosignatures with the ExoMars Rover. *Astrobiology* 17, 471–510. <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1533>

Vago, J., Witasse, O., Svedhem, H., Baglioni, P., Haldemann, A., Gianfiglio, G., Blancquaert, T., McCoy, D., Groot, R., 2015b. ESA ExoMars program: The next step in exploring Mars. *Solar System Research* 49, 518–528. <https://doi.org/10.1134/S0038094615070199>

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

Waite, J.H., Brockwell, T., Glein, C., Perry, R., Bolton, S., McGrath, M., Miller, K., Mousis, O., Ray, C., Sephton, M., Shock, E., Teolis, B., Wyrick, D., Zolotov, M., 2019. MASPEX-Europa aboard Clipper: A mass spectrometer for investigating the habitability of Europa 2.

Waite, J.H., Combi, M.R., Ip, W.-H., Cravens, T.E., McNutt, R.L., Kasprzak, W., Yelle, R., Luhmann, J., Niemann, H., Gell, D., Magee, B., Fletcher, G., Lunine, J., Tseng, W.-L., 2006. Cassini ion and neutral mass spectrometer: Enceladus plume composition and structure. *Science* 311, 1419–1422. <https://doi.org/10.1126/science.1121290>

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

Waite, J.H., Niemann, H., Yelle, R.V., Kasprzak, W.T., Cravens, T.E., Luhmann, J.G., McNutt, R.L., Ip, W.-H., Gell, D., De La Haye, V., Müller-Wordag, I., Magee, B., Borggren, N., Ledvina, S., Fletcher, G., Walter, E., Miller, R., Scherer, S., Thorpe, R., Xu, J., Block, B., Arnett, K., 2005. Ion neutral mass spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308, 982–986. <https://doi.org/10.1126/science.1110652>

Waite, J.H., Young, D.T., Cravens, T.E., Coates, A.J., Crary, F.J., Magee, B., Westlake, J., 2007. The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science* 316, 870–875. <https://doi.org/10.1126/science.1139727>

Waite Jr, J.H., Lewis, W.S., Magee, B.A., Lunine, J.I., McKinnon, W.B., Glein, C.R., Mousis, O., Young, D.T., Brockwell, T., Westlake, J., Nguyen, M.-J., Teolis, B.D., Niemann, H.B., McNutt Jr, R.L., Perry, M., Ip, W.-H., 2009. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40Ar in the plume. *Nature* 460, 487–490. <https://doi.org/10.1038/nature08153>

Westall, F., Foucher, F., Bost, N., Bertrand, M., Loizeau, D., Vago, J.L., Kminek, G., Gaboyer, F., Campbell, K.A., Bréhéret, J.-G., Gautret, P., Cockell, C.S., 2015. Biosignatures on Mars: What, Where, and How? Implications for the Search for Martian Life. *Astrobiology* 15, 998–1029. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1374>

Westall, F., Hickman-Lewis, K., Cavalazzi, B., Foucher, F., Cloduré, L., Vago, J., 2021. On biosignatures for Mars. *International Journal of Astrobiology* 20, 1–17. <https://doi.org/10.1017/S1473550421000264>

Westlake, J.H., Waite Jr, J.H., Carrasco, N., Richard, M., Cravens, T., 2014. The role of ion-molecule reactions in the growth of heavy ions in Titan's ionosphere. *Journal of Geophysical Research Space Physics* 119, 5951–5963. <https://doi.org/10.1002/2014JA020208>

Willhite, L., Ni, Z., Arevalo, R., Bardyn, A., Gundersen, C., Minasola, N., Southard, A., Briois, C., Thirkell, L., Colin, F., Grubisic, A., Fahey, M., Yu, A., Hernandez, E., Ersahin, A., Danell, R., Makarov, A., 2021. CORALS: A Laser Desorption/Ablation Orbitrap Mass Spectrometer for In Situ Exploration of Europa, in: 2021 IEEE Aerospace Conference (50100). Presented at the 2021 IEEE Aerospace Conference (50100), pp. 1–13. <https://doi.org/10.1109/AERO50100.2021.9438221>

Wordsworth, R.D., 2016. The Climate of Early Mars. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 44, 381–408. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012355>

Wright, I.P., Barber, S.J., Morgan, G.H., Morse, A.D., Sheridan, S., Andrews, D.J., Maynard, J., Yau, D., Evans, S.T., Leese, M.R., Zarnecki, J.C., Kent, B.J., Waltham, N.R., Whalley, M.S., Heys, S., Drummond, D.L., Edeson, R.L., Sawyer, E.C., Turner, R.F., Pillinger, C.T., 2007. Ptolemy – an Instrument to Measure Stable Isotopic Ratios of Key Volatiles on a Cometary Nucleus. *Space Sci Rev* 128, 363–381. <https://doi.org/10.1007/s11214-006-9001-5>

Wright, I.P., Sheridan, S., Barber, S.J., Morgan, G.H., Andrews, D.J., Morse, A.D., 2015. COMETARY SCIENCE. CHO-bearing organic compounds at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by Ptolemy. *Science* 349, aab0673. <https://doi.org/10.1126/science.aab0673>

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

Yang, R., Gudipati, M.S., 2014. Novel two-step laser ablation and ionization mass spectrometry (2S-LAIMS) of actor-spectator ice layers: Probing chemical composition of D₂O ice beneath a H₂O ice layer. *J. Chem. Phys.* 140, 104202. <https://doi.org/10.1063/1.4867279>

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

Žabka, J., Briois, C., Thirkell, L., Lebreton, J.-P., Gaubicher, B., Zymak, I., Colin, F., Cherville, B., Polášek, M., 2018. OLYMPIA – a versatile CosmOrbitrap-based laboratory instrument, Oral presentation.

Žabka, J., Polášek, M., Košťálová, V., Zymak, I., Romanzin, C., Alcaraz, C., 2015. Anion Chemistry on Titan: systematic studies of the growth and stability of large negative ions. *Journal of Physics: Conference Series* 635, 032086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/635/3/032086>

Žabka, J., Polášek, M., Zymak, Y., Lacko, M., Sixtová, N., 2021. Laboratory Version of the Orbitrap Mass Analyzer with Several Types of Ion Sources, HANKA Space Instrument.

Zhang, G., Annan, R.S., Carr, S.A., Neubert, T.A., 2010. Overview of peptide and protein analysis by mass spectrometry. *Curr Protoc Protein Sci* Chapter 16, Unit16.1. <https://doi.org/10.1002/0471140864.ps1601s62>

Zolotov, M.Y., 2007. An oceanic composition on early and today's Enceladus. *Geophysical Research Letters* 34. <https://doi.org/10.1029/2007GL031234>

Zymak, I., Sanderink, A., Žabka, J., Lebreton, J.-P., Gaubicher, B., Cherville, B., Polášek, M., Briois, C., 2022. High-resolution mass spectrometry measurements of planetary environments gas composition: experimental laboratory study with a new Orbitrap-based mass spectrometer. in prep.

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : photographie du Lunar Atmospheric Composition Experiment, de la mission NASA/Apollo 17, tirée de Hoffmann *et al.*, 1973 5

Figure 1-2 : schéma synthétique des différents composants d'un instrument de spectrométrie de masse, La modularité des différents sous-systèmes permet de réaliser un certain nombre de permutations dans la conception des spectromètres de masse, définissant ainsi des combinaisons uniques adaptées aux objectifs scientifiques de l'instrument. Tiré d'Arevalo Jr *et al.*, 2020.....7

Figure 1-3 : spectres en masse du 9-acetyloxynonanal, obtenu après impact électronique (panneau supérieur, abrégé en EI-MS pour Electron Impact Mass Spectrometry) ou ionisation chimique (panneau inférieur, abrégé en CI-MS pour Chemical Ionization Mass Spectrometry), tiré de Cossé *et al.*, 2002.....8

Figure 1-4 : effet de la résolution sur l'apparence d'un pic et sur l'intensité relative. Spectre en masse de $C_{60}H_{86}N_{16}O_{15}$ à différentes résolutions en masse R (mesurées à 10 % du maximum du pic) (Mono. : pic monoisotopique, Ave. : masse moyenne), adapté de Zhang *et al.*, 2010.....8

Figure 1-5 : Schéma récapitulatif des caractéristiques principales de certaines techniques d'ionisation et d'analyse en masse. Les abréviations des sources d'ions sont définies dans la section 1.2. La liste des techniques présentées est non-exhaustive. Tiré de Selliez, 2018..... 12

Figure 1-6 : échelle TRL telle que définie par l'European Space Agency (source <https://sci.esa.int/web/sci-ft/-/50124-technology-readiness-level> consulté le 27/3/2022)..... 17

Figure 1-7 : modèle de l'instrument SAM. A) modèle numérique, B) photographies de l'instrument sans et avec les plaques latérales. TLS : Tunable Laser Spectrometer ; QMS :

Quadrupole Mass Spectrometer ; GC : Gas Chromatograph ; SSIT : Solid Sample Inlet Tube ; SMS : Sample Manipulation System. Tiré de Mahaffy *et al.*, 2012..... 17

Figure 1-8 : schéma de l'instrument COSIMA, tiré de Kissel *et al.*, 2007 18

Figure 1-9: image de Titan en vraies couleurs, obtenue par la caméra grand angle de la sonde Cassini à environ 194000 km de la lune (source : NASA photojournal/PIA 11548) 22

Figure 1-10 : schémas illustrant les différents composants de l'instrument INMS. A) différents éléments de l'instrument global, B) sources d'ionisation et le système d'injection des ions dans l'analyseur en masse. tirés de Waite *et al.*, 2004 23

Figure 1-11 : spectre en masse moyen mesuré par l'instrument Ion Neutral Mass Spectrometer lors du premier survol de Titan par la sonde Cassini. L'altitude de la sonde était comprise entre 1174 et 1230 km. La partie supérieure de la figure montre les pics caractéristiques des différentes molécules et atomes pour cet instrument. Tiré de Waite *et al.*, 2005. 24

Figure 1-12 : spectres en masse moyen mesuré par l'instrument INMS lors du 19^{ème} survol de Titan par la sonde Cassini. L'altitude de la sonde était comprise entre 950 et 1000 km. La partie supérieure correspond aux ions détectés, la partie inférieure aux espèces neutres détectées. Différentes familles correspondant aux molécules possédant un nombre d'atomes de Carbone différents ont été mises en évidence, ainsi que l'identification supposée des molécules détectées. Tiré de Waite *et al.*, 2007..... 25

Figure 1-13 : (A) Spectre d'ions positifs de 1 à 350 daltons déduit des mesures d'énergie/charges effectuées par l'instrument IBS-CAPS pendant le 18^{ème} survol de Titan par la sonde Cassini, à une altitude d'environ 1000 km. La détection possible de l'anthracène et de son dimère est mise en évidence. (B) Spectre des ions négatifs de 10 à 10 000 daltons déduit des mesures d'énergie/charges effectuées par l'instrument ELS-CAPS de CAPS pendant le 18^{ème} survol de Titan par la sonde Cassini, à une altitude d'environ 1000 km. Tirée de Waite *et al.*, 2007. 26

Figure 1-14 : schéma de l'instrument de spectrométrie de masse couplé au dispositif de chromatographie en phase gazeuse présent à bord de l'atterrisseur Huygens, adapté de Niemann *et al.*, 1997..... 27

Figure 1-15 : spectres de masse issus de l'instrument de spectrométrie de masse présent à bord de l'atterrisseur Huygens. (a) moyenne de 104 spectres acquis entre 120 et 130 km d'altitude, (b) moyenne de 43 spectres issus de la cellule consacrée à l'analyse des gaz rares, (c) moyenne de 432 spectres acquis à la surface de Titan. Tiré de Niemann *et al.*, 2005. 27

Figure 1-16 : schéma de l'instrument CDA, adapté de Srama *et al.*, 2004..... 28

Figure 1-17 : image d'Encelade, obtenue par la caméra à angle fermé de la sonde Cassini (source : NASA photojournal/PIA 17183)..... 29

Figure 1-18 : spectre en masse moyen mesuré par l'instrument INMS lors du survol d'Encelade par la sonde Cassini. L'altitude de la sonde était inférieure à 500 km. La partie supérieure de la figure montre les pics représentatifs des différentes molécules pour cet instrument. Tiré de Waite *et al.*, 2006..... 30

Figure 1-19 : spectres typiques montrant la présence de composés organiques massif, tirés Postberg *et al.*, 2018..... 31

Figure 1-20 : représentation des différents éléments constituant l'instrument SUDA avec le détail des différentes mesures effectuées, tirée de Kempf *et al.*, 2014..... 34

Figure 1-21 : détail du spectre de masse d'un mélange de 1,2-dichloropropane, pyrimidine et benzène obtenu par l'instrument MASPEX centré autour de la masse 78. La résolution donnée pour ce spectre est de 55000, mesurée à mi-hauteur du pic. Tiré de Waite *et al.*, 2019..... 35

Figure 1-22 : vue d'artiste de l'aérobot Dragonfly (crédit NASA/John Hopkins University –Applied Physics Laboratory)..... 36

Figure 1-23 : comparaison des distributions biogéniques (biological) et non-biogéniques (abiotic) des molécules. Les processus abiotiques produisent une distribution régulière des matériaux organiques, alors que les processus biotiques sélectionnent quelques molécules spécifiques. Tirée de McKay, 2004..... 37

Figure 1-24 : anomalie isotopique en ^{13}C moyenne en fonction des processus à l'œuvre. Les barres vertes indiquent les processus d'origine biotiques. Adaptée de Hand *et al.*, 2017 et de Hoefs, 2018. 38

Figure 2-1 : simulation SIMION d'un piège de Kingdon. Les courbes noires correspondent aux déplacements de 8 ions distincts (m/z et énergie cinétique initiale différentes). Le piège est visualisé selon une coupe longitudinale pour une représentation plus claire du dispositif. Un des disques à l'extrémité du piège a été retiré de la représentation de gauche. 42

Figure 2-2 : schéma du piège de Knight. Tiré de Knight, 1981 42

Figure 2-3 : schéma du dispositif proposé comme modèle d'analyseur en masse par Oksman. Tiré de Oksman, 1995..... 43

Figure 2-4 : simulation SIMION d'un piège quadro-logarithmique Orbitrap idéal. Les courbes noires correspondent aux déplacements de 3 ions distincts (m/z différents). Le piège est visualisé selon une coupe longitudinale pour une représentation plus claire du dispositif. 45

Figure 2-5 : schéma de la cellule Orbitrap. La flèche rouge représente l'injection des ions, le trait rouge leur trajectoire dans la cellule. Adapté de Hu *et al.*, 2005. 45

Figure 2-6 : représentation schématique des variations de tension des deux électrodes de la cellule Orbitrap lors de l'injection des ions...... 46

Figure 2-7 : signal mesuré par une cellule Orbitrap. Ce signal spécifique est issu de l'analyse d'un alliage 72% Ag/28% Cu en mode d'ions positifs grâce à l'instrument LAb-CosmOrbitrap décrit à la section 2.3..... 47

Figure 2-8 : spectre en fréquence issu du signal présenté sur la figure 2-7, issu de l'analyse d'un alliage 72% Ag/28% Cu en mode d'ions positifs grâce à l'instrument LAB-CosmOrbitrap. Les harmoniques liées à l'ion M^+ d'ordre x sont notées $H(M^+)_x$. Les harmoniques d'ordre 2 et 3 des pics de fréquence 0,66 MHz sont visibles aux fréquences 1,3 et 2,0 MHz. Les harmoniques d'ordre 3 des pics de fréquence 0,8 MHz sont visible à la fréquence 2,4 MHz..... 48

Figure 2-9 : spectre en masse issu du spectre en fréquence présenté sur la figure 2-7, issu de l'analyse d'un alliage 72% Ag/28% Cu en mode d'ions positifs grâce à l'instrument LAB-CosmOrbitrap. La calibration a été effectuée sur le pic de fréquence 666,5 kHz, attribué à la masse de $^{107}\text{Ag}^+$. Les harmoniques liées à l'ion M^+ d'ordre x sont notées $H(M^+)_x$ 49

Figure 2-10 : rapport signal sur bruit des pics attribués aux ions $^{63}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{107}\text{Ag}^+$ et $^{109}\text{Ag}^+$ du spectre présenté sur la figure 2-9 en fonction du temps. Le signal initial a été découpé en 8 parties de même dimension et calibrées sur le pic de fréquence 666,5 kHz, attribué à la masse de $^{107}\text{Ag}^+$ 51

Figure 2-11 : schéma de l'instrument LTQ-Orbitrap. (a) Octapôle de transfert, (b) C-trap, (c) Electrode d'entrée, (d) Electrode de piégeage, (e) Optique ionique, (f) Electrode centrale l'Orbitrap, (g) Electrode externe de l'Orbitrap. Les flèches indiquent les interfaces avec le système de pompage. Tiré de Makarov *et al.* 2006. 52

Figure 2-12 : éléments constitutifs de l'analyseur en masse CosmOrbitrap. 54

Figure 2-13 : modèle mécanique de l'instrument CORALS. Tiré de Willhite *et al.*, 2021. 56

Figure 2-14 : modèle mécanique de l'instrument CRATER (crédit image : Univ. du Maryland/R. Arevalo) 56

Figure 2-15 : Schéma de fonctionnement du LAB-CosmOrbitrap. Les parties en vert sont les éléments du CosmOrbitrap en cours de développement, les autres éléments sont commerciaux. Tiré de Cherville *et al.*, soumis..... 59

Figure 2-16 : schéma du banc optique du LAB-CosmOrbitrap. Le chemin du laser est symbolisé par le tracé bleu. 60

Figure 2-17 : schéma de l'optique ionique du LAB-CosmOrbitrap 61

Figure 2-18 : représentation de la séquence de fonctionnement du LAB-CosmOrbitrap. Cette séquence dure environ une seconde au total. Le niveau haut des signaux correspond à un signal ON, le niveau bas à un signal OFF. 62

Figure 2-19 : photos de deux portes échantillons utilisés avec le LAB-CosmOrbitrap, (a) solution contenant 16 acides aminés (10^{-3} mol.L⁻¹) et 1 wt% MgSO₄ séchée sur surface d'Aluminium, (b) poudre d'Adénine commerciale pressée sur surface d'Indium 63

Figure 2-20 : exemple d'un spectre simulé avec application d'une fonction d'apodisation de type Hann (en noir) et application d'une fonction d'apodisation rectangulaire (en bleu). Tiré de Scigelova *et al.*, 2011. 65

Figure 2-21 : signaux étudiés après application d'une fonction d'apodisation : (a) fenêtre rectangulaire ; (b) fenêtre de Hann ; (c) fenêtre de Blackman ; (d) fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse 67

Figure 2-22 : détail du pic attribué à l'ion ¹¹⁵In⁺ du signal considéré après application d'une fonction d'apodisation : (a) fenêtre rectangulaire ; (b) fenêtre de Hann ; (c) fenêtre de Blackman ; (d) fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse. La calibration a été effectuée sur ce pic. La résolution $m/\Delta m$ est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur représentée par le segment rouge horizontal et la valeur désignée par le sommet du pic et représentée par le segment rouge vertical. 68

Figure 2-23 : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (en noir), la fenêtre de Hann (en bleu), la fenêtre de Blackman (en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (en rouge). Les points représentent chaque valeur individuelle, la droite correspond à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16. 70

Figure 2-24 : résolution en masse (calculée à 10 % de la hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (en noir), la fenêtre de Hann (en bleu), la fenêtre de Blackman (en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (en rouge). Les points représentent chaque valeur individuelle, la droite correspond à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16. 71

Figure 2-25 : SNR en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (a, en noir), la fenêtre de Hann (b, en bleu), la fenêtre de Blackman (c, en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (d, en rouge). Chaque point correspond à un pic détecté. L'amplitude considérée est la valeur maximum atteinte par le pic. Le niveau de bruit considéré est la valeur d'intensité moyenne de tous les points de la gamme de masse 1-800. 73

Figure 2-26 : écart à la masse exacte moyen pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué la fenêtre rectangulaire (en noir), la fenêtre de Hann (en bleu), la fenêtre de Blackman (en vert) et la fenêtre nouvellement développée dans le cadre de cette thèse (en rouge). La barre d'erreur correspond à l'écart-type des valeurs..... 74

Figure 2-27 : détail du pic attribué à l'ion $^{115}\text{In}^+$ du signal considéré après application d'un zero-padding de : (a) 0 ; (b) 1 ; (c) 3 ; (d) 6. La calibration a été effectuée sur ce pic. La résolution $m/\Delta m$ est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur représentée par le segment rouge horizontal et la valeur désignée par le sommet du pic et représentée par le segment rouge vertical. 75

Figure 2-28 : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué un zero-padding de 0 (en noir), 1 (en bleu), 3 (en vert) et 6 (en rouge). Les points représentent chaque valeur individuelle, la droite correspond à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16. 76

Figure 2-29 : écart à la masse exacte moyen pour les pics détectés sur le spectre issu du signal auquel a été appliqué un zero-padding de 0 (en noir), 1 (en bleu), 3 (en vert) et 6 (en rouge). La barre d'erreur correspond à l'écart-type des valeurs..... 77

Figure 3-1 : résolution en masse mesurée à mi-hauteur des pics en fonction du rapport m/z , mesurée à partir des différents spectres obtenus grâce à différents échantillons inorganiques, en mode d'ions positifs à l'aide du LAB-CosmOrbitrap. La droite correspond à la loi de décroissance décrite dans Makarov, 2000 et Perry *et al.*, 2008. Cette figure est tirée de Briois *et al.*, 2016..... 82

Figure 3-2 : spectre en masse issu de l'analyse par le LAB-CosmOrbitrap du résidu sec d'un échantillon de 10 μ L d'un mélange de 16 acides aminés déposé sur une surface d'Aluminium. Parmi ces acides aminés, 12 ont été détectés avec un SNR supérieur à 3 et un écart à la masse exacte inférieur à 3 ppm. Cette figure est issue d'Arevalo Jr. *et al.*, 2018..... 83

Figure 3-3 : spectres en masse issu de l'analyse de tholins avec le Lab-CosmOrbitrap (en bleu) et un LDI-FTICR commercial (en rouge). Le panneau supérieur montre les spectres sur la gamme de masse [100;200], le panneau central sur la gamme de masse [130;155] et le panneau inférieur sur la gamme de masse [138;138,2]. Cette figure est tirée de Selliez *et al.*, 2020. 85

Figure 3-4 : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur les différents spectres considérés. Les points en noir sont issus d'analyses en mode d'ions négatifs, les points en rouge d'analyses en mode d'ions positifs. Les points ronds sont issus d'échantillons inorganiques, les points carrés de l'échantillon de TriGlycine. La taille des points est proportionnelle au SNR du pic correspondant. Les droites rouges et noires correspondent à la loi de décroissance décrite par l'équation 2-16 pour les modes d'ions positifs et négatifs, respectivement. La droite de points-et de pointillés gris correspond aux données publiées par Briois *et al.* en mode d'ions positifs, les droites de pointillés noirs et gris aux maximum théorique de la cellule D30 pour la durée de l'analyse considéré et à l'objectif initial pour l'analyseur en masse CosmOrbitrap, respectivement..... 90

Figure 3-5 : mesure de l'abondance des ions Pt^+ obtenus à l'aide du LAB-CosmOrbitrap..... 93

Figure 3-6 : variation du SNR moyen des pics attribués à $[Ade+H]^+$ mesurés à partir de 4 spectres de masse distincts acquis en mode d'ions positifs. Le même montage

expérimental a été utilisé pour chaque alimentation HV. La barre d'erreur représente l'écart-type des valeurs à chaque pas de temps. Figure tirée de Cherville *et al.*, soumis. 96

Figure 3-7 : comparaison des performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap utilisant les deux types d'alimentation HV pour l'électrode centrale de la cellule Orbitrap.

Panneau supérieur : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) en fonction du rapport m/z pour les pics détectés sur les différents spectres de masse considérés. Les points en bleu sont issus d'analyses avec l'alimentation HV commerciale TF, les points en rouge d'analyses avec l'alimentation HV TRL5 du CosmOrbitrap. La taille des points est proportionnelle au SNR du pic correspondant. Les droites rouge et bleue correspondent respectivement à la loi de décroissance décrite par l'équation 3-5 pour les alimentations HV commercial et TRL5. Il s'agit des droites moyennées de 4 spectres de masse. Les droites en pointillées rouges et bleus correspondent aux écart-types des droites de décroissance de la couleur correspondante. Panneau inférieur : écart à la masse exacte des pics détectés sur les 4 spectres de masse issu d'analyses avec l'alimentation HV commerciale TF (en bleu) et celle du CosmOrbitrap à niveau TRL5 (en rouge)..... 98

Figure 3-8 : comparaison des performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap utilisant les deux bagues séparatrices des électrodes externes de la cellule Orbitrap.

Panneau supérieur : résolution en masse (calculée à mi-hauteur de chaque pic) moyenne des pics détectés de même attribution chimique des différents spectres de chaque série d'expérience en fonction du rapport m/z . Les points en bleu correspondent aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant une cellule Orbitrap équipée d'une bague séparatrice en quartz, les points en rouge aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant la même cellule équipée d'une bague séparatrice en alumine. Les droites bleue et rouge correspondent respectivement à la loi de décroissance décrite par l'équation 3-5 pour les séries d'expérience effectuée avec la bague séparatrice en quartz et celle effectuée avec la bague séparatrice en alumine. La droite en pointillés noirs correspond à la résolution maximale pour un signal de 832 ms échantillonné à 5 MHz. Panneau inférieur : écart à la masse exacte moyen des mêmes pics en fonction du rapport m/z . Les points en bleu correspondent aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant une cellule Orbitrap équipée d'une bague séparatrice en quartz, les points en rouge aux données issues de la série d'expériences effectuée en utilisant la même cellule équipée d'une bague séparatrice en alumine. Les droites pleine rouge et pleine bleue correspondent respectivement à la valeur d'écart à la masse exacte des valeurs issues de la série d'expériences effectuée avec la bague séparatrice en quartz et à la valeur d'écart à la masse

exacte des valeurs issues de la série effectuée avec la bague séparatrice en alumine. Les droites en points-pointillés correspondent à l'écart-type des valeurs par rapport à la moyenne ; les couleurs des droites en points-pointillés suivent le même code couleur que les droites pleines. 101

Figure 3-9 : structures de la molécule (A) d'adénosine et (B) de proline-leucine,
tirées de la bibliothèque PubChem..... 104

Figure 3-10 : photographie de la surface du porte-échantillon d'adénosine et de sulfate de Magnésium. 104

Figure 3-11 : spectre de masse de l'échantillon ProLeu + MgSO₄ enregistrées avec le LAb-CosmOrbitrap dans sa configuration TRL5. La FFT a été appliquée sur le signal entre 10 et 838 ms, issu d'un tir laser unique. Les pics correspondant au peptide, à son adduit avec In et aux acides aminés qui le constituent ont été mis en évidence. Figure tirée de Cherville *et al*, soumis..... 105

Figure 3-12 : défaut de masse des pics détectés en fonction de m/z dans les échantillons d'adénosine pure et d'adénosine + MgSO₄ + NaCl. La FFT a été appliquée sur les signaux entre 10 et 838 ms. Le panneau A correspond à l'analyse en mode d'ions positifs de l'échantillon d'adénosine pure ; le panneau B à l'analyse en mode d'ions positifs de l'échantillon d'adénosine + MgSO₄ + NaCl. Les pics caractéristiques tels que le pic pseudomoléculaire, le pic [Ade+H]⁺, les adduits avec In, Na⁺ ont été mis en évidence, ainsi que les groupes correspondant aux différents types d'adduits..... 107

Figure 3-13 : défaut de masse des pics détectés en fonction de m/z dans les échantillons d'adénosine pure et d'adénosine + MgSO₄ + NaCl. La FFT a été appliquée sur les signaux entre 10 et 838 ms. Le panneau A correspond à l'analyse en mode d'ions négatifs de l'échantillon d'adénosine pure ; le panneau B à l'analyse en mode d'ions négatifs de l'échantillon d'adénosine + MgSO₄ + NaCl. Les pics caractéristiques tels que le pic pseudomoléculaire, Cl⁻ et CN⁻ ont été mis en évidence. 108

Figure 4-1 : Photographie de l'instrument EI-OLYMPIA, l'expérience OLYMPIA fonctionnelle équipée ici d'un système d'ionisation par Electron Impact (EI) et connectée à un

système d'introduction de gaz. (crédit photo : B. Gaubicher ; photo prise lors d'une campagne de tests à l'IOM de Leipzig) 113

Figure 4-2 : schéma fonctionnel de l'instrument EI-OLYMPIA. Les éléments en violet concernent le système d'ionisation, les éléments en orange l'optique ionique, les éléments en bleu l'analyseur en masse et les éléments en vert le système d'acquisition. Le niveau de gris dans les enceintes à vide représente la pression, plus élevée lorsque le gris est plus clair. 114

Figure 4-3 : photographies de : (A) la source d'ions par impact électronique, (B) la chambre d'ionisation ouverte et (C) la source montée sur l'instrument OLYMPIA (crédit photos : B. Gaubicher). 117

Figure 4-4 : (A) photographie de l'optique ionique de l'instrument OLYMPIA et (B) schéma de cette optique (crédit photo : B. Gaubicher). 118

Figure 4-5 : schéma électrique du boîtier permettant de contrôler la vitesse de commutation des tensions appliquées aux électrodes centrale et externes de la cellule Orbitrap. 119

Figure 4-6 : signal acquis par le logiciel de pilotage du PicoScope lors de l'analyse de Krypton par l'instrument EI-OLYMPIA. Ce signal dure 100 ms. 121

Figure 4-7 : Spetre en masse de Krypton acquis grâce à 'instrument EI-OLYMPIA
Panneau supérieur : spectre en masse de Krypton acquis en mode d'ions positifs. Les barres verticales rouges correspondent à l'intensité relative théorique des 5 isotopes détectés par l'instrument EI-OLYMPIA. Le panneau à droite montre un détail du pic attribué à l'ion $^{84}\text{Kr}^+$.
Panneau inférieur : erreurs sur les abondances isotopiques relatives calculées à partir du spectre.
..... 122

Figure 4-8 : spectre en masse de chloroforme acquis en mode d'ions positifs. Les points rouges indiquent l'amplitude des pics du spectre de masse issu de la bibliothèque de spectres du NIST, normalisés sur l'amplitude du pic le plus intense du spectre acquis grâce à

l'instrument EI-OLYMPIA. Les panneaux latéraux montrent des détails des pics attribués aux pics de $^{35}\text{ClC}^+$ et $^{35}\text{Cl}_2\text{CH}^+$ 124

Figure 4-9 : (A) spectres en masse du mélange de gaz CO/N₂/C₂H₄ obtenus à partir d'un signal de 20 ms (en vert) et d'un signal de 50 ms (en rose) acquis en mode d'ions positifs grâce à l'instrument EI-OLYMPIA, (B) détail des pics présents à la masse nominale 28 obtenus à partir d'un signal de 20 ms (en vert), d'un signal de 50 ms (en rose) et d'un signal de 250 ms (en noir) acquis en mode d'ions positifs grâce à l'instrument EI-OLYMPIA. Ces figures sont issues de Zymak *et al.*, in prep..... 126

Figure 4-10 : a) et b) photographies du faisceau d'eau au sein du dispositif LILBID prises lors de l'impact laser, c) détail des gouttelettes. Tiré de Charvat and Abel, 2007..... 127

Figure 4-11 : schéma de l'instrument LILBID-RTOF. Tiré de Charvat *et al.*, 2004..... 128

Figure 4-12 : comparaison de l'ionisation par (A) impact de poussière hyper vélocité sur une surface métallique, analogue à celle au sein de l'instrument CDA et par (B) source LILBID. La seconde est une méthode considérée comme analogue à la première. Adaptée de Klenner *et al.*, 2019..... 129

Figure 4-13 : photographie de l'optique ionique ajoutée pour le couplage de la source d'ionisation LILBID avec l'instrument OLYMPIA (crédit photo : B. Gaubicher)..... 130

Figure 4-14 : schéma de l'instrument LILBID-OLYMPIA. Les éléments en violet concernent le système d'ionisation, les éléments en orange l'optique ionique, les éléments en bleu l'analyseur en masse et les éléments en vert le système d'acquisition. Le niveau de gris dans les enceintes à vide représente la pression, qui est plus élevée lorsque le gris est plus clair. 132

Figure 4-15 : spectre en masse d'un alliage AgCu mode d'ions positifs issu d'un signal de 20 ms obtenu à l'aide de l'instrument LILBID-OLYMPIA et calibré sur le pic attribué à l'ion $^{109}\text{Ag}^+$. L'échantillon est un fil métallique ionisé par ablation laser. Les pics correspondant aux différents ions détectés sont indiqués avec un écart à la masse exacte inférieur à 30 ppm. 133

Figure 4-16 : spectre en masse d'une solution de 50 %_{vol} CH₃CN et 50 %_{vol} H₂O en mode d'ions positifs issu d'un signal de 50 ms obtenu à l'aide de l'instrument LILBID-OLYMPIA et calibré sur le pic attribué à l'ion O⁺. Les pics correspondant aux différents ions détectés sont indiqués avec un écart à la masse exacte inférieur à 30 ppm. 134

ANNEXE A – APPORTS DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE POUR L'ETUDE DE LA COMETE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO ET DE LA SURFACE DE MARS

Cette annexe se place en complément de la section 1.4 et présente les résultats scientifiques issus des instruments de spectrométrie de masse de plusieurs missions centrées sur deux corps du Système Solaire, la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko et Mars. Ces exemples permettent d'illustrer la diversité des informations que l'on peut obtenir grâce à des instruments de spectrométrie de masse spatiaux. Les références citées dans cette annexe sont incluses dans la bibliographie.

A.1 LA COMÈTE 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO

En 2004 a été envoyée la mission spatiale ESA/Rosetta. L'objectif de cette mission était l'étude de l'environnement des noyaux cométaires et de leur évolution au voisinage du Soleil. Si l'objectif initial était l'étude de la comète 46P/Wirtanen, une défaillance du lanceur a repoussé l'envoi. C'est autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (appelée par la suite 67P) que la sonde Rosetta s'est mise en orbite. Cette comète est représentée sur la Figure A-1.

La mission intégrait également un atterrisseur, Philae, dont l'atterrissage a été suivi d'une série de rebonds imprévus. De ce fait, la position de l'engin n'a pas été optimale et une partie des objectifs de l'atterrisseur n'ont pu être remplis. La mission Rosetta est une mission majeure pour la compréhension des processus de formation du Système Solaire, de l'origine de l'eau terrestre et de la relation entre matière cométaire et matière interplanétaire.



Figure A-1 : image de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko issue la caméra à angle fermé de l'instrument OSIRIS, à bord de la sonde Rosetta

La sonde Rosetta transportait à son bord onze instruments scientifiques, dont deux instruments de spectrométrie de masse, appelés COmetary Secondary Ion Mass Analyzer (COSIMA, PI : M. Hilchenbach) et Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis

(ROSINA, PI : K. Altwegg), tandis que Philae transportait neuf instruments, dont un de spectrométrie de masse, appelé PTOLEMY, PI : I. Wright). L'instrument COSIMA a déjà été brièvement décrit dans la section 1.3. et illustré par la Figure 1-8 (Kissel *et al.*, 2007). Il s'agit d'un instrument dédié à l'analyse des grains de poussière collectés dans l'environnement immédiat de la comète 67P, notamment dans son coma. Pour la collecte, l'instrument utilise des cibles métalliques, positionnées devant une ouverture par un bras robotique, comme illustré par la Figure A-2. Les cibles sont imagées par un microscope appelé COSISCOPE avant et après exposition. Elles sont ensuite stockées en attendant l'analyse, qui a lieu lorsque la sonde se situe plus loin de la comète, lors de moments où les instruments scientifiques de celle-ci sont moins sollicités. Au total, plus de 10000 grains de taille supérieure à 14 μm ont été collectés (Langevin *et al.*, 2016). Les grains de poussière collectés sont ionisés par méthode SIMS, un faisceau d'ions $^{115}\text{In}^+$ dotés d'une énergie de 8 keV est envoyé à la surface de l'échantillon, provoquant une ionisation de celui-ci et permettant ensuite l'analyse en masse grâce à un dispositif de type temps de vol. Cet analyseur a permis des analyses avec une résolution en masse de 2000 à la masse 100 u, mesurée à mi-hauteur du pic, avec une gamme de masse allant de 1 à 3500 unités de masse.

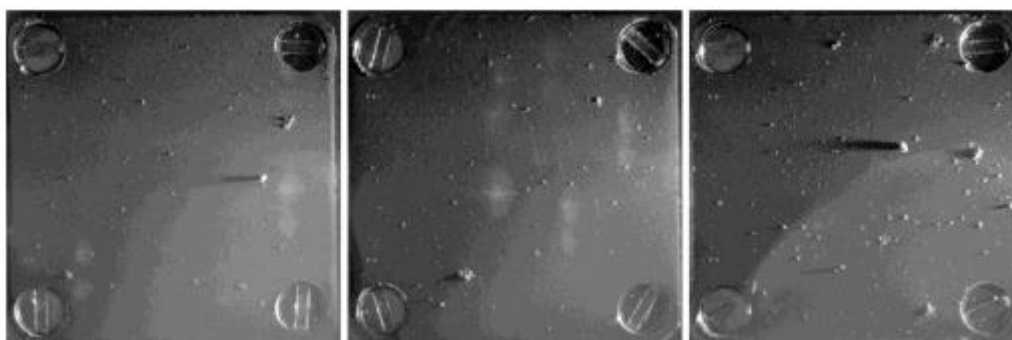


Figure A-2 : images des cibles 1D0, 2D0 et 3D0 de l'instrument Cometary Secondary Ion Mass Analyzer présent à bord de la sonde Rosetta, tirées de Langevin *et al.*, 2016. La lumière vient de la droite de l'image, permettant de distinguer les poussières collectées.

L'analyse *in situ* de ces poussières a permis plusieurs découvertes majeures quant à la formation et l'évolution des comètes. La phase minérale des particules de poussière montre une composition hétérogène et pauvre en silice. Sa composition élémentaire correspond à des silicates tels que l'olivine ou le pyroxène, ainsi qu'à des sulfures de Fer. Ces particules semblent cependant assez similaires à celles des particules interplanétaires (Hilchenbach *et al.*, 2016). Parmi les autres phases minérales des grains collectés, les inclusions riches en Calcium et Aluminium (appelées CAI, pour Calcium and Aluminum rich Inclusions), ont été particulièrement recherchées (Paquette *et al.*, 2016). Ces inclusions, courantes dans les chondrites, sont les minéraux les plus anciens du Système Solaire, possiblement antérieurs à sa formation (Amelin *et al.*, 2010; Connelly *et al.*, 2012). La mission de retour d'échantillon cométaire NASA/Stardust a montré la présence

probable de ce type de matériau dans la comète 81P/Wild. A l'aide de COSIMA, un ensemble de 13 grains a été étudié afin de déterminer l'éventuelle présence de CAI dans les poussières émises par la comète 67P. La phase minérale n'est pas la seule à avoir été analysée par l'instrument COSIMA. La mesure du rapport C/Si dans les grains a permis de conclure que près de 50 % du total de la matière les constituant est composée de matière organique mélangée aux phases organiques anhydres (Bardyn *et al.*, 2017). Cette composition indique que le matériau de la comète est très primitif et a conservé ses caractéristiques depuis l'accrétion de l'astre dans le disque protoplanétaire. L'instrument COSIMA a également permis la détection de matière organique réfractaire organisée en macromolécules massives, analogue à la matière organique insoluble (abrégée en IOM, pour Insoluble Organic Matter) trouvée dans les chondrites carbonées (Fray *et al.*, 2016). La Figure A-3 montre une comparaison des spectres de masse obtenus grâce à l'instrument COSIMA avec la matière organique collectée en vol et des échantillons de chondrites carbonées. Différentes mesures de rapports isotopiques ont permis de caractériser cette matière organique. Le rapport H/C, supérieur à celui de l'IOM chondritique montre qu'elle est moins insaturée (Isnard *et al.*, 2019). La similitude des rapport N/C cométaire mesuré grâce à l'instrument COSIMA et celui de l'IOM chondritique permet de faire l'hypothèse d'une origine chimique identique (Fray *et al.*, 2017). Enfin, la mesure du rapport D/H suggère que la matière organique cométaire est plus primitive que l'IOM chondritique la plus primitive (Paquette *et al.*, 2021). Ces mesures effectuées par l'instrument COSIMA ont été rendues possibles grâce à un long travail de calibration, notamment par l'élaboration d'une bibliothèque de spectres de référence (Le Roy *et al.*, 2015b). Elles ont permis de caractériser la matière organique et la phase minérale des grains collectés, ce qui a permis de progresser dans la compréhension de l'origine et de l'évolution de la matière cométaire, et de la comparer efficacement avec la matière organique insoluble des météorites chondritiques carbonées.

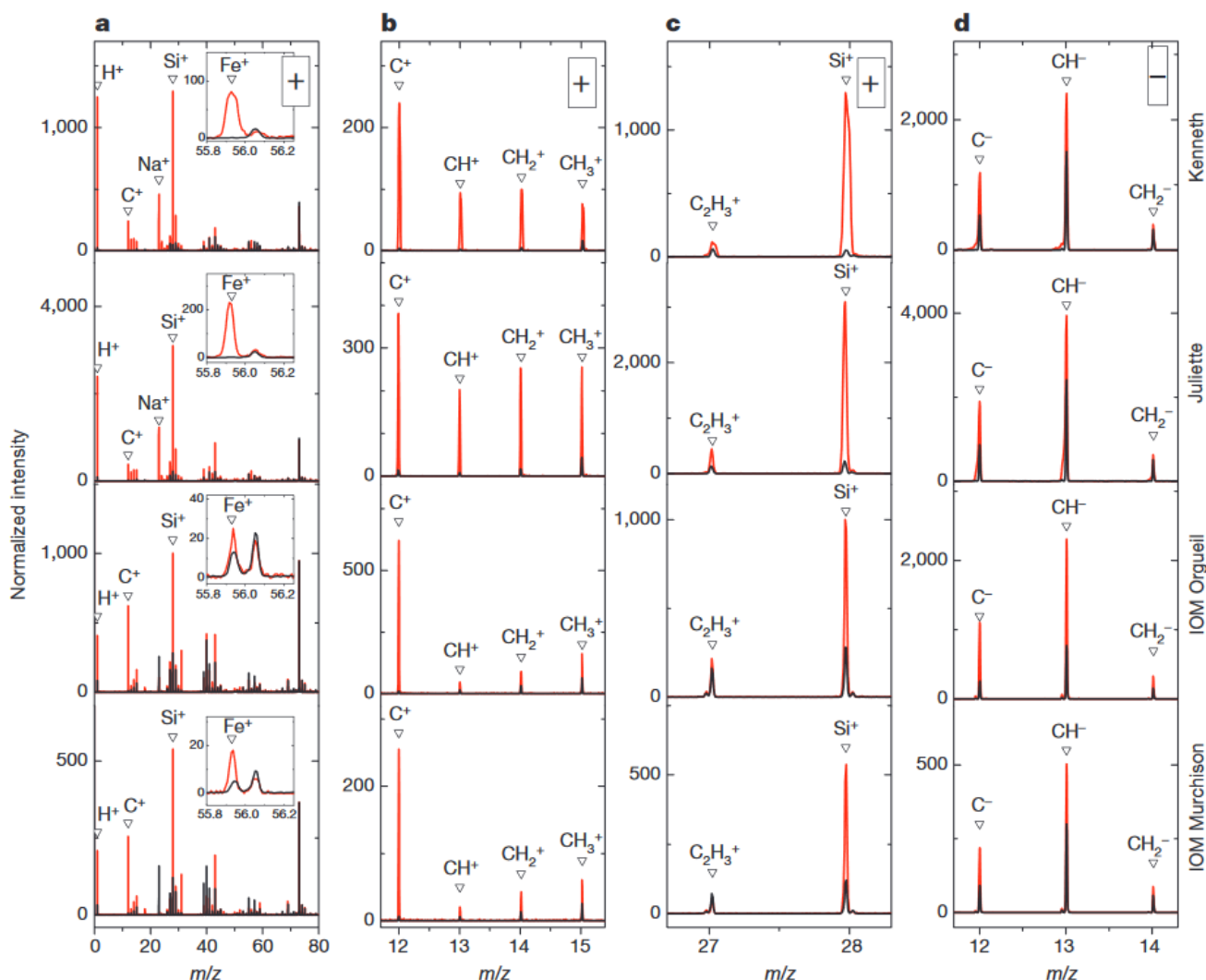


Figure A-3 : comparaison des spectres de masse cométaires (grains Kenneth et Juliette) et météoritiques (matière organique insoluble des météorites Murchison et Orgueil) acquis par temps de vol couplé à une ionisation par faisceau d'ions secondaires, en rouge, tirée de Fray *et al.*, 2016. Les spectres en noir correspondent au support des grains de poussières ou au substrat sur lequel les échantillons de matière organique insoluble météoritique ont été préparés. (a), spectre en ions positifs, (b) et (c), zooms de (a), (d), spectres en ions négatif.

L'autre instrument de spectrométrie de masse à bord de la sonde Rosetta a permis l'analyse et la caractérisation d'échantillons différents. En effet, l'instrument ROSINA était dédié à l'étude des gaz et des composés volatiles présents dans l'environnement de la comète 67P (Balsiger *et al.*, 2007). Il est composé de deux spectromètres de masse : le DFMS (pour Double Focusing Mass Spectrometer) et le RTOF (pour Reflectron Time Of Flight), en référence aux deux analyseurs en masse, un secteur magnétique à double focalisation et un dispositif temps de vol couplé à un réflectron. Le DFMS-ROSINA est un instrument intégrant une source d'ionisation par impact électronique à énergie variable, de 10 à 90 eV. Il comprend également un secteur magnétique comme analyseur en masse, ainsi qu'un analyseur électrostatique, comme montré par la Figure A-4. Cet instrument possède des performances inégalées à ce jour en termes de

résolution en masse pour un spectromètre de masse utilisé en vol dans le domaine de l'exploration spatiale. En effet, il atteint une résolution de 9000 à $m/z = 28$, mesuré à mi-hauteur du pic. Cette résolution permet notamment de distinguer les pics correspondant à CO (m/z 27,9949 u) et N₂ (m/z 28,0062). Il a également une excellente gamme dynamique, et l'usage d'un secteur magnétique le rend très performant pour les analyses quantitatives. Le RTOF-ROSINA, quant à lui, a été conçu pour compléter le DFMS-ROSINA. Il est également équipé d'une source d'ionisation par impact électronique, d'énergie égale à 70 eV. L'usage d'un analyseur en masse par temps de vol lui permet de fonctionner sur une grande gamme de masse, et d'analyser en même temps des ions de rapport m/z différent.

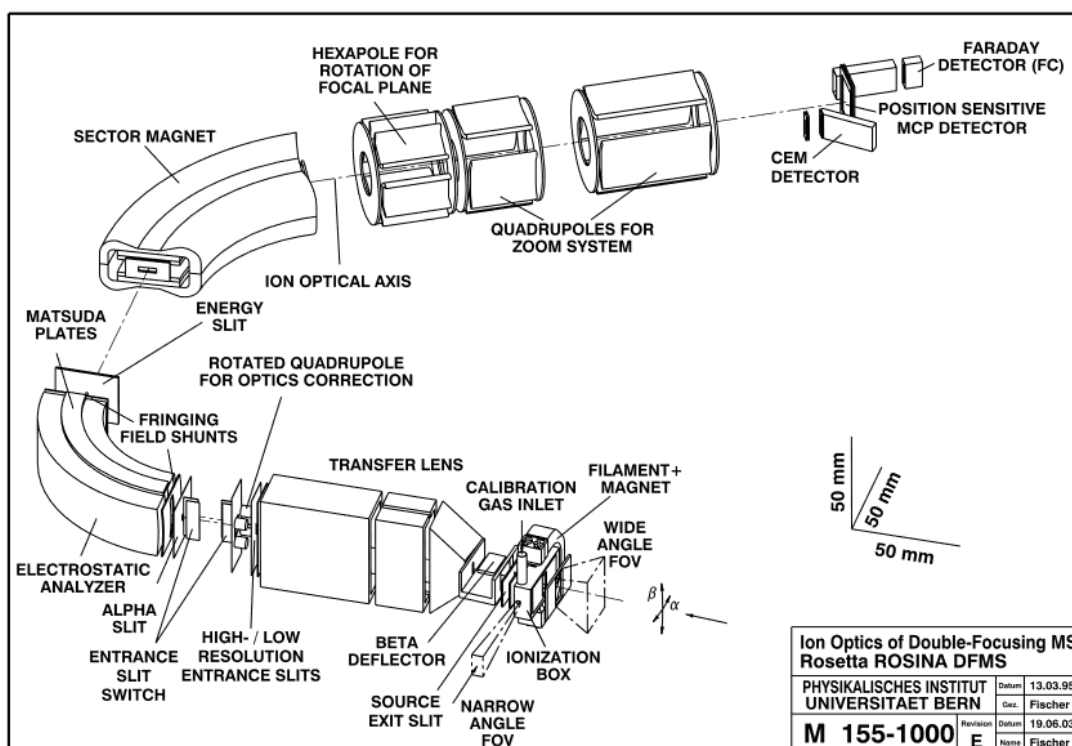


Figure A-4 : vue des différents éléments de l'instrument DFMS-ROSINA, tiré de Balsiger et al., 2007.

Parmi les gaz détectés dans l'environnement de la comète 67P, ceux présents en plus grande quantité sont H₂O, CO₂, CO. Un grand nombre d'espèces volatiles a également été inventorié (Le Roy et al., 2015a). L'ensemble instrumental ROSINA a permis d'étudier la variation de la densité des différents gaz majoritairement présents en fonction de différents paramètres tels que la distance entre la comète et la sonde Rosetta, la distance héliocentrique et l'heure locale (Hässig et al., 2015; Hoang et al., 2017). La durée de la mission Rosetta a permis d'étudier les variations saisonnières de composition du coma de la comète. Avec le passage de l'équinoxe en mars 2016, les abondances mesurées de H₂O, O₂ et NH₃ ont fortement diminué, tandis que la décroissance de l'abondance des espèces carbonées ou soufrées, telles que CO₂, CO, H₂S, HCN et CH₄ a été plus faible. Ces dernières abondances ont en outre montré de fortes hétérogénéités en

fonction de l'hémisphère. En outre, le taux de décroissance de ces abondances des espèces mineures n'est pas corrélé avec la température. Ceci peut être interprété comme la conséquence de la présence de deux phases de glace distinctes, l'une d'eau, l'autre de dioxyde de Carbone, dans lesquelles les abondances des différentes espèces mineures sont différentes (Gasc *et al.*, 2017). L'instrument ROSINA a permis une étude quantitative fine de l'abondance de plusieurs composés importantes pour retracer l'origine et l'évolution de la comète 67P. Par exemple, la mesure du rapport N_2/CO , plus faible que celui estimée pour la nébuleuse solaire primordiale, suggère que la comète s'est formée à partir de grains de glace d'eau à basse température, de l'ordre de 30 K, à laquelle le piégeage de l'Azote moléculaire dans la glace d'eau est significativement moins efficace que celui du monoxyde de Carbone (Rubin *et al.*, 2015). Le rapport D/H de l'eau, également mesuré par l'instrument COSIMA, a également fait l'objet d'une étude. Ce rapport permet de relier différents réservoirs en familles d'origine similaire. Celui mesuré par l'instrument ROSINA est plusieurs fois supérieur au rapport D/H terrestre, comme montré par la Figure A-5. Ceci indique que l'eau présente sur Terre ne provient pas majoritairement des comètes. Ce rapport est significativement supérieur de celui évalué pour différentes comètes provenant du nuage d'Oort, 67P étant une comète de la famille de Jupiter. Or, les autres valeurs de D/H connues pour d'autres comètes de la famille de Jupiter sont inférieures à celles des comètes provenant du nuage d'Oort. Cette nouvelle mesure montre une grande hétérogénéité dans les origines des comètes de la famille de Jupiter (Altwegg *et al.*, 2015). L'instrument DFMS-ROSINA a permis de détecter plusieurs molécules organiques, tels que le méthylamine et l'éthylamine, ainsi que la glycine, qui est l'acide aminé le plus simple existant. Les spectres de masse correspondant sont illustrés par la Figure A-6. Du Phosphore a également été détecté. Cette découverte démontre que les comètes ont pu jouer un rôle crucial dans l'émergence de la vie sur Terre, apportant les éléments chimiques nécessaires ainsi que des précurseurs biochimiques (Altwegg *et al.*, 2016). Enfin, une étude reprenant les résultats combinés de composition des gaz obtenue avec l'instrument ROSINA et de composition des poussières obtenue avec l'instrument COSIMA permet de soutenir l'idée que les comètes figurent parmi les objets les plus primitifs du Système Solaire (Rubin *et al.*, 2019).

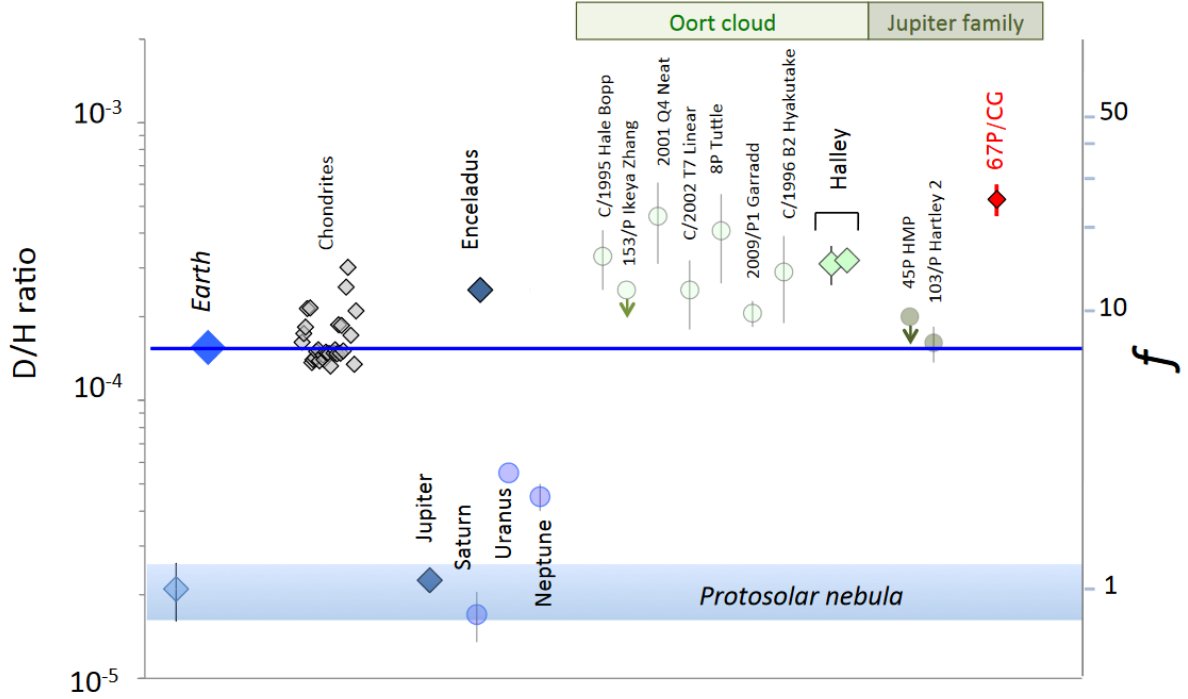


Figure A-5 : graphique représentant les rapports D/H de différents corps du Système Solaire, tiré d'Altwegg et al., 2015. Les références des valeurs issues de données de spectrométrie de masse (carrés) et de méthodes astronomiques (cercles) se trouvent dans la publication source.

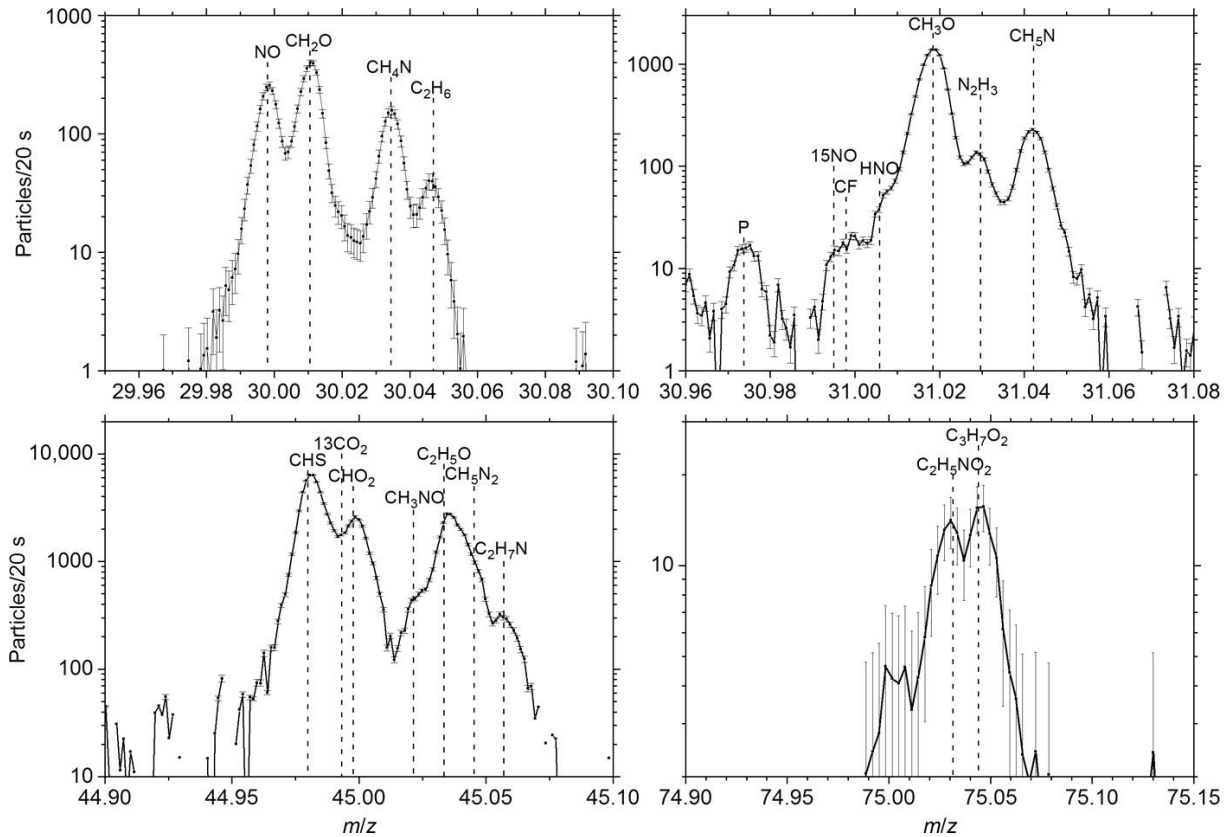


Figure A-6 : détails d'un spectre en masse issu de l'instrument DFMS-ROSINA pour les masses 30, 21, 45 et 72, issus d'Altwegg et al., 2016.

Le troisième instrument de spectrométrie de masse, PTOLEMY, inclus dans la charge utile de l'atterrisseur Philae, avait pour objectif de déterminer la composition et les rapports isotopiques des matériaux situés à la surface de la comète 67P (Boehnhardt *et al.*, 2017; Wright *et al.*, 2007). Cependant, l'atterrissage de Philae n'ayant pas eu lieu tel que prévu, l'engin s'est retrouvé dans une position inadaptée, les panneaux solaires chargés de l'alimentation électrique n'ont pas pu fonctionner de manière nominale. L'instrument PTOLEMY fait partie de ceux qui ont été rapidement éteints pour préserver les réserves énergétiques de l'atterrisseur Philae. Peu de données ont pu être récoltées, d'autant que le système de prélèvement d'échantillon n'a pas pu être utilisé tel que prévu initialement. Cependant, des mesures ont été effectuées peu après le contact initial entre la comète et l'atterrisseur. Des composés organiques, incluant des groupements chimiques de type CH₂, ainsi que des atomes d'Oxygène ont été détectés. Les mesures ont également montré une absence de composés aromatiques tels que le benzène (Wright *et al.*, 2015). Le rapport CO/CO₂ du matériau de surface de la comète 67P a pu être évalué. Celui-ci, différent de celui mesuré dans le coma de la comète, tend à montrer une hétérogénéité du noyau de la comète (Morse *et al.*, 2015).

Les différents instruments de spectrométrie de masse de la mission Rosetta ont permis de nombreuses découvertes variées. Ils ont aidé à la compréhension de l'origine et de l'évolution de la comète 67P, notamment grâce aux mesures isotopiques effectuées sur la matière organique réfractaire et sur les espèces volatiles. La détection de la glycine permet également d'étayer différents scénarii d'apparition de la vie sur Terre tels que la théorie du *Peptide World* (Frenkel-Pinter *et al.*, 2020; Plankensteiner *et al.*, 2005).

A.2 LA SURFACE DE MARS

Mars a été la cible des premières missions visant à explorer les planètes du Système Solaire autres que la Terre. Il s'agit d'une planète tellurique possédant une atmosphère ténue, de l'ordre de 6 mbar à la surface, illustrée par la Figure A-7. Son histoire géologique unique, durant laquelle Mars est passée d'une planète avec de l'eau liquide (Grotzinger *et al.*, 2015; Milliken *et al.*, 2010), à la planète froide, aride que l'on observe actuellement, en fait un corps particulièrement intéressant, que ce soit pour l'étude de sa géologie et de son climat (*e.g.* Mangold *et al.*, 2016), de ses processus géomorphologiques (*e.g.* Conway *et al.*, 2018; Diniega *et al.*, 2021), ou de son intérêt astrobiologique (*e.g.* Bosak *et al.*, 2021; Grotzinger *et al.*, 2014; Westall *et al.*, 2015).

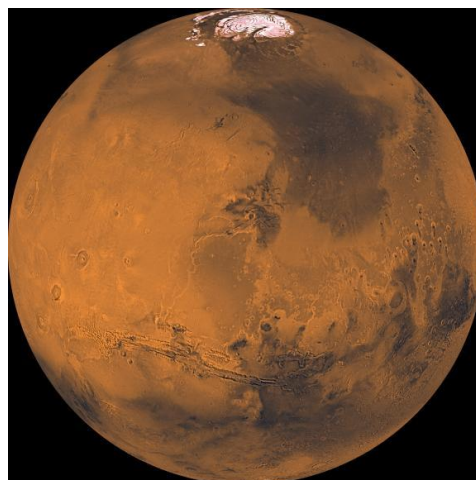


Figure A-7 : image de Mars en vraies couleurs, issue de l'assemblage d'environ 1000 images acquises par l'orbiteur de la mission Viking (source : NASA photojournal/PIA 00407)

De par sa proximité, Mars est également un astre privilégié pour toutes sortes de missions d'exploration spatiale. Ainsi, plusieurs atterrisseurs se sont posés à sa surface dès les années 70 avec le programme Viking de la NASA et le programme Mars de l'agence spatiale soviétique. Des engins spatiaux se déplaçant à la surface, appelés rovers martiens, ont également été déployés. Le premier, Sojourner, issu de la mission NASA Pathfinder, a atterri en 1996. Plusieurs autres ont été utilisés, jusqu'au dernier en date, le rover Perseverance issu de la mission NASA Mars 2020. De nombreuses sondes aux objectifs scientifiques variés ont également été envoyées autour de Mars.

Toutes ces missions martiennes ont également permis de déployer des instruments variés, et pour certains, uniques. La mission NASA InSight, par exemple, est un atterrisseur envoyé en 2018. Sa charge utile comprend notamment un sismomètre, SEIS (PI : P. Lognonné) et un capteur de flux de chaleur (PI : T. Spohn), qui sont des instruments qui n'ont jamais été utilisés avec succès sur une planète autre que la Terre lors d'une mission robotisée. Parmi les instruments utilisés à la surface de Mars se trouvent également des spectromètres de masse. Cette section sera dédiée aux apports de la spectrométrie de masse, et particulièrement de l'instrument Sample Analysis at Mars (SAM, PI : P. Mahaffy) présent sur le rover Curiosity, de la mission NASA Mars Science Laboratory).

Les engins spatiaux de la mission NASA Viking incluait à leur bord des spectromètres de masse couplés à un système de chromatographie en phase gazeuse. Composés d'une source

d'ionisation par impact électronique et d'un analyseur en masse de type secteur magnétique, ils ont permis de déterminer la composition de l'atmosphère de Mars lors de la descente des sondes, comme montré sur la Figure A-8 (Nier *et al.*, 1976; Nier and McElroy, 1977). Ils ont également investigué la présence de molécules organiques et de composés volatiles inorganiques. Les résultats négatifs de détection de molécules organiques a incité la communauté scientifique à considérer l'absence de vie telle qu'on la connaît sur Mars (Biemann *et al.*, 1977), ce qui était une question centrale de l'époque.

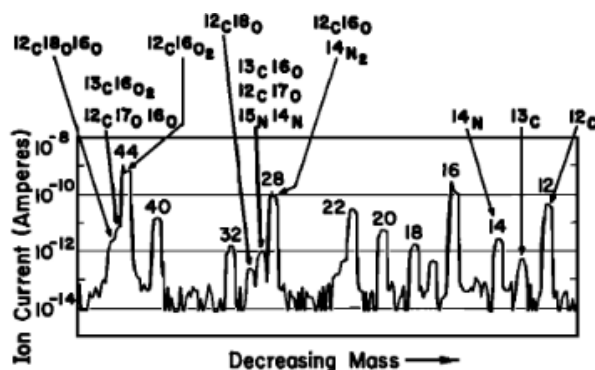


Figure A-8 : spectre de masse acquis à une altitude de 140 km lors de la descente de l'atterrisseur de la mission Viking 1, tiré de Nier et McElroy, 1977.

De nombreux instruments de spectrométrie de masse sont présents sur les différents orbiteurs envoyés en orbite autour de Mars, permettant notamment de caractériser finement son atmosphère.

Un instrument particulièrement notable ayant apporté des informations uniques sur les espèces chimiques présentes à la surface de Mars est l'instrument Sample Analysis at Mars (SAM, PI : P. Mahaffy), présent sur le rover Curiosity de la mission Mars Science Laboratory. Cet instrument, succinctement décrit dans la sous-section 1.3, est un ensemble de dispositifs formant un véritable laboratoire mobile. Il comprend un système de chromatographie en phase gazeuse permettant de séparer différents gaz, un spectromètre laser et un spectromètre de masse. Ce dernier est composé d'une source par impact électronique et d'un analyseur de type quadrupôle. Le dispositif de chromatographie est relié à un four par pyrolyse permettant d'effectuer des extractions thermiques d'espèces volatiles présentes dans les différents échantillons de sol et de sédiments d'intérêt rencontrés par le rover (Mahaffy *et al.*, 2012). Ses objectifs scientifiques incluent notamment l'inventaire des composés organiques présent à la surface de la planète et les mesures isotopiques des éléments légers présents dans les différents échantillons rencontrés. Ces mesures doivent permettre de donner des indications sur l'habitabilité potentielle de Mars et sur ses éventuelles évolutions climatiques.

Cet instrument a permis de détecter des chlorates et perchlorates dans deux échantillons de roche sédimentaire argileuse (Ming *et al.*, 2014). Des oxychlorates, une famille d'espèces chimiques oxydantes, est également supposée. Cette dernière détection complexifie la détection de molécules organiques, qui sont facilement oxydées, par extraction thermique (Navarro-González *et al.*, 2006). Cependant, malgré cette difficulté, la suite instrumentale SAM a permis de découvrir la présence de molécules organiques chlorées, telles que des dichloroalcane possédant de 2 à 4 atomes de Carbone, ainsi que du chlorobenzène, dans plusieurs échantillons (Freissinet *et al.*, 2015). Ces espèces organiques chlorées sont le produit de réaction entre le Chlore présent sur Mars et de la matière organique, provenant de sources encore à déterminer. Cette matière organique a également été détectée dans les composés thermiquement extraits, sous forme de composés aliphatiques, aromatiques et thiophéniques (Eigenbrode *et al.*, 2018). Certaines molécules organiques ont pu être détectées et identifiées par l'instrument SAM. Il s'agit du trichlorométhylpropane et du chlorobenzène (Figure A-9, Szopa *et al.*, 2020). En outre, cette étude a montré que les molécules organiques chlorées détectées étaient le résultat de réactions ayant lieu au sein du dispositif de pyrolyse entre les oxychlorates et la matière organique autochtone. Cette étude effectuée à l'aide de l'instrument SAM confirme que des molécules organiques auraient dû être disponibles dans un environnement favorable à l'émergence de la vie.

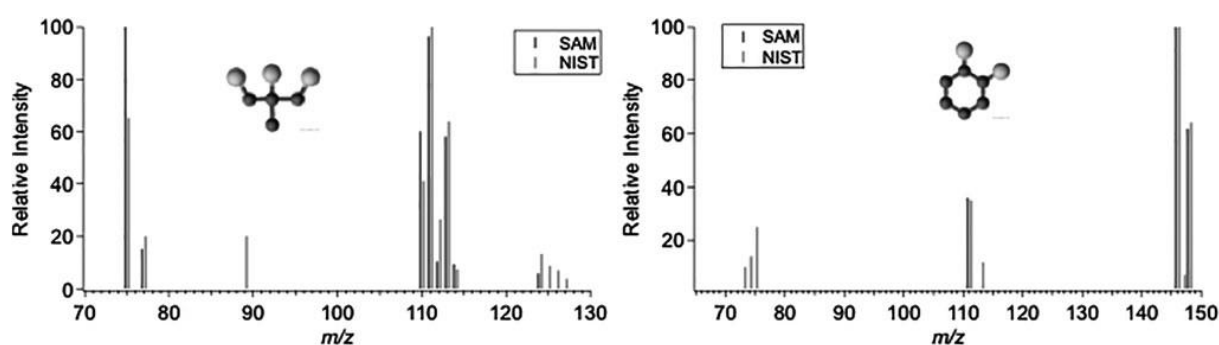


Figure A-9 : spectres de masse normalisés de 1,2,3-trichloro-2-méthylpropane et de 1,2-dichlorobenzène issus de l'échantillon CB-5 de l'instrument Sample Analysis at Mars, tirés de Szopa *et al.*, 2020. Les spectres de référence issus de la National Institute of Standards and Technology sont représentés sur le même graphique pour permettre une comparaison avec les résultats de l'instrument SAM.

Grâce à cet instrument, de grands progrès dans la compréhension de la chimie organique présente à la surface de Mars ont pu être fait, permettant ainsi de mieux caractériser l'habitabilité présente et passée de cette planète. Ces résultats ont amené la communauté scientifique à proposer de nouvelles missions avec des objectifs astrobiologiques à destination de Mars, telle que la mission ESA-Roscosmos/ExoMars 2020, dont le rover est en cours de finalisation.

ANNEXE B – PUBLICATION « CHARACTERIZATION OF THE PERFORMANCES OF A LASER-COSMORBITRAP TRL5 INSTRUMENT IN POSITIVE AND NEGATIVE ION MODE - APPLICABILITY TO THE IN SITU STUDY OF OCEAN WORLDS » (CHERVILLE *ET AL.*, SOUMIS EN NOVEMBRE 2022)

Written by Cherville B., Thirkell L., Gaubicher B., Colin F. and Briois C.

Since the beginning of the space era, mass spectrometry has been a reliable technique for *in situ* characterisation of ions and molecules detected in various planetary environments. It has been crucial for the analysis of compounds found in ocean worlds vicinity, such as Enceladus' plumes. However, the chemical complexity of the environments of the ocean worlds would benefit from the design of a new generation of instruments to allow an exhaustive characterization of them. To benefit from the ultrahigh mass resolving powers and accuracies offer by the Orbitrap™ technology, a version developed for space applications using spaceflight qualified technologies, the CosmOrbitrap mass analyser, is under development. This mass analyzer is also included in the development of a complete mass spectrometry instrument dedicated to the analysis of icy moons surfaces, called CORALS (PI: R. Arevalo, Univ. of Maryland) funded by the NASA/ROSES-ICEE2 program. Coupled with a commercial laser ionisation source, this mass analyser has demonstrated promising performances in positive ion mode in terms of mass resolution, mass accuracy and isotopic ratio measurements. Here, with the negative ion mode recently implemented, the laser-ablation CosmOrbitrap-based laboratory mass spectrometer reaches a mass resolution of 98,000 at m/z 26 for a short-length signal analysis. It also allows measurements with a relative isotopic error lower than 5 % for major isotopes. Thanks to this dual ion polarity capability, and a ruggedized spaceflight technical readiness level of 5 of the CosmOrbitrap, a study has been performed to determine the efficiency of the instrument to detect and identify organic molecules of prebiotic interest when embedded in magnesium and sodium salts matrix. These results point out the potential of the CosmOrbitrap mass analyser for future *in situ* analysis of ocean worlds as from among Europa and Enceladus.

B.1 INTRODUCTION

The exploration of the Solar System by robotic spacecraft has revealed the presence of numerous ocean worlds; the detected oceans are notably under the surface ice crust of many moons and dwarf planets (e.g. Hussmann et al., 2006; Khurana et al., 1998; Nimmo et al., 2016; Waite Jr et al., 2009). These sub surface oceans provide local conditions suitable for the sustenance of Life as we know it, and that may be close to the conditions of appearance of Life on the early Earth (Camprubí et al., 2019; Johnson and Wing, 2020). To this end, they are among the potentially habitable worlds, which makes them prime targets for astrobiological missions (Hand et al., 2020). Two missions have been selected to explore Europa, a confirmed ocean world with a 100 km thick global liquid ocean at the interface between a surface ice layer and a silicate mantle (Kivelson et al., 2000; Pappalardo et al., 1999). The ESA/JUICE mission (for Jupiter Icy Moons Explorer), the first L1 mission of the Cosmic Vision program, will assess the habitability of Jovian icy moons through multiple flybys of Europa, Callisto and Ganymede (Grasset et al., 2012; Titov et al., 2014). The second selected mission which is dedicated to explore Europa is the NASA/Europa Clipper mission. Three objectives have been defined for this mission: the characterization of the ice sheet and of the composition of the subsurface water reservoir, their heterogeneity, the properties of the ocean and the nature of surface-ice-liquid water exchanges; the characterization of the ocean composition and chemistry; the investigation of the processes of surface figure formation, including sites of recent activity (Howell and Pappalardo, 2020).

In 2019, the NASA Outer Planets Assessment Group (OPAG) Roadmaps to Ocean Worlds (ROW) group identified the priorities for an exhaustive exploration program of ocean worlds of the Solar System (Hendrix et al., 2019). The goals for the future exploration of known ocean worlds are to characterize the ocean and the habitability of each of them, as well as the potential biosignatures. The NASA/Dragonfly mission, whose objective is the comprehensive exploration of the surface and lower atmosphere of Titan, has been selected in 2019 as the 4th mission of the New Frontiers program. The exploration of Enceladus is also studied, a large number of publications discussed about the future exploration of this moon, such as white papers for the Voyage 2050 long-term plan in the ESA Science Program (Choblet et al., 2021; Mitri et al., 2018; Sulaiman et al., 2021), and mission concepts proposed to NASA in the New Frontiers program (MacKenzie et al., 2021), in the Discovery program (Reh et al., 2016; Tsou et al., 2012), and in response to a call for the ESA L1 AO (Coustenis et al., 2009; Tobie et al., 2014).

Among methods that could be used to detect molecular biosignatures and indicators of habitability of ocean worlds, in situ mass spectrometers are key instruments (e.g. Postberg et al.,

2018; Waite et al., 2017 for Enceladus). Moreover, to determine unambiguously the nature of the molecules detected, high mass resolution is certainly great enhancement, even if isotopic pattern can also be a useful tool to discriminate possible molecular candidates within a mass spectrum. Space high resolution mass spectrometry, capable of deciphering isobaric interferences, could be crucial in the identification of molecular biosignatures. Among the technologies used by high mass resolution laboratory mass spectrometer is the OrbitrapTM technology. The adaptation of the Orbitrap technology for in situ space applications is led by a consortium of 6 laboratories, in partnership with the French space agency (Centre National d'Études Spatiales, CNES) and ThermoFisher Scientific (Briois et al., 2016). This development aims to create a space mass analyzer called CosmOrbitrap, including a D30 Orbitrap cell; the standard Orbitrap cell in Makarov et al., 2009. Therefore, bringing the Orbitrap technology into space is not only to develop a space-ruggedized cell, but also an R&T development effort of its electronics meaning a low noise pre-amplifier (PA), an ultra-stable High-Voltage (HV) power supply and data processing Fourier Transform system as illustrated in Figure 1. To be highly performing and considered to be integrated in any future space mission, a bottleneck of level 5-6 high standard of technological readiness level has to be reached.

To determine the CosmOrbitrap prototype capabilities, it has been coupled directly to a commercial Nd:YAG laser ionization source using a forth harmonic generator to produce a 266 nm wavelength laser pulse (Briois et al., 2016 ; Selliez et al., 2019). This CosmOrbitrap-based LIMS (Laser Ionisation Mass spectrometer), hereafter called LAb-CosmOrbitrap, has demonstrated in positive ion mode its ability to characterize a variety of planetary analogs, samples of astrobiological interest as amino acids at low level concentrations (≤ 1 pmol/mm²) (Arevalo Jr. et al., 2018), and complex samples as tholins with a single laser shot experiment (Selliez et al., 2020), with performance similar to the one obtained with commercial ThermoFisher instruments using D30 Orbitrap cell. Since then, efforts have been conducted to ruggedize the spaceflight technical readiness level of the CosmOrbitrap to level 5.

CosmOrbitrap R&D development has received exceptional R&T funding from the CNES for two complete instruments, Characterization of Ocean Realms And Life Signatures (CORALS, PI: R. Arevalo, Univ. of Maryland) and Characterization of Regolith And Trace Economic Resources for lunar surface exploration (CRATER, PI: R. Arevalo, Univ. of Maryland). Both instruments include the CosmOrbitrap analyser and are funded respectively by the NASA-ROSES (Research Opportunities in Space and Earth Sciences)/ICEE-2 (Instruments Concepts for Europa Exploration) and NASA-ROSES/DALI (Development and Advancement of Lunar Instrumentation) programmes. A miniaturized Orbitrap-based laser desorption mass spectrometer has recently

been used to identify organic compounds and to detect rare earth elements at ppmw levels as proof of concept of these instruments (Arevalo et al., 2022).

Undeniably, the previous missions to ocean worlds taught us how both negative and positive ion modes would give complementary scientific information when analyzing a complex sample such as minerals or organic molecules mixture (e.g. Waite et al., 2007). For example, the detection of high mass negative ions in Titan's upper atmosphere with the Cassini Plasma Spectrometer and the identification of low mass positive ions with the Ion and Neutral Mass Spectrometer have been necessary to model the formation of the aerosols in the atmosphere (Waite et al., 2007). Some features of the ocean worlds, such as the presence of Na- and Mg-bearing sulfite and chloride material at their surface (Brown and Hand, 2013; Ligier et al., 2016; Trumbo et al., 2019), may require both polarities for a comprehensive characterization.

The availability of both modes with the same capabilities appears therefore to be crucial for space exploration mass spectrometry instrument with astrobiological objectives. In order to offer dual ion polarity capability, negative ion mode has newly been implemented in our LAB-CosmOrbitrap instrument. Performances in term of mass resolution, mass accuracies and relative isotopic error are presented in this paper. Thanks to high performances obtained on both polarities, this paper intends to identify the effect of the presence of a matrix salts analogous of those detected on the surface of Europa on the analyses carried out with a puric base and a nucleoside.

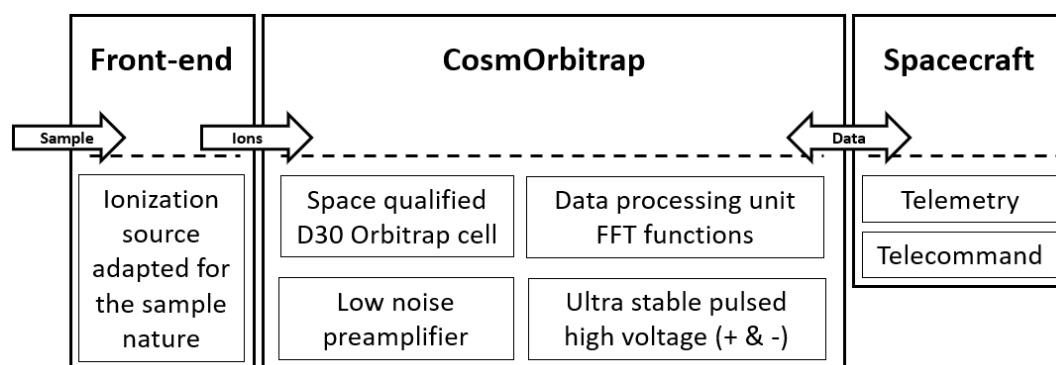


Figure B-1 : Diagram of the components of a CosmOrbitrap-based instrument.

B.2 METHODS

B.2.1 Sample Materials and Preparation

To validate the analytical performances of the instrument in negative ion mode, experiments were performed on a set of four high electron affinity metallic samples, one halide salt and two small organic compounds.

Detection of negative ions in mass spectrometry, is more challenging than positive ions. In negative ion mode, signal amplitude is severely reduced compared to that observed in the positive ion mode. To have a chance to detect metallic anions, high electron affinity elements have been chosen (Myers, 1990).

Pure gold (Au), pure platinum (Pt), and a silver/copper alloy ($\text{Ag}_{0.72}\text{Cu}_{0.28}$) were selected for this study. Due to the fact that laser ionization is a destructive method, plain metallic samples have been privileged; they are therefore more resistant under the laser shot than could be any powdered compounds.

The halide salt sample, caesium triiodide (CsI_3) was chosen due to high electron affinity of iodide ion I^- .

The two organic compounds investigated in these studies are i) a purine base (Adenine, $\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5$ (Sigma Aldrich; $\geq 99\%$)), and ii) a model of small peptide (TriGlycine, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ (Sigma Aldrich; $\geq 99\%$)). Glycine and Adenine are moreover easily detectable in negative ion mode. Metallic samples were delivered in thin foil of high purity (Goodfellow; $\geq 99.95\%$). Small pieces of each metallic foil samples were cut, then cleaned with HPLC-grade acetone and n-hexane to avoid traces of residual oils from manufacturing process, and then pressed onto a circularly shaped Indium plate (Goodfellow $\geq 99.99\%$). Halide salt and organic compounds were delivered in powders form and have been homogenized using an agate mortar and pestle. No chemical preparation was done prior to the analysis. For each, few mg of sample has been deposited onto the surface of an Indium plate, then pressed using an agate pestle. Thickness is estimated to be less than $100\text{ }\mu\text{m}$. For each experiment, prior cleaning of agate mortar, pestle and sample plate have been performed using HPLC-grade acetone and n-hexane.

To prospect the effect of salts on the detection of biogenic samples, a set of two samples were investigated, including pure Adenosine ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$; Sigma Aldrich; $\geq 99\%$), and Adenosine

mixed with two inorganic salts, magnesium sulfate (MgSO_4 ; Sigma Aldrich; $\geq 99.5\%$) and halite (NaCl ; Sigma Aldrich; $\geq 99.5\%$) in the following proportion : 10 wt% of pure organic, 45 wt% of MgSO_4 and 45 wt% of NaCl . All these samples were delivered in powder form and have been prepared following the same procedure as the halide salt. Same cleaning procedure of the agate mortar, pestle and sample plate prior the deposit has been performed as described above.

B.2.2 Laser Ablation-CosmOrbitrap mass spectrometer overview

The LIMS set up used in this work is a laser ablation CosmOrbitrap mass spectrometer, hereafter called LAb-CosmOrbitrap developed at Orleans in the Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E). LIMS is a destructive method: the laser digs the sample and ionizes a volume of it. This destruction process can be modulated by varying the laser output energy. Extensive review of LIMS technique can be found in Azov, Muller and Makarov (2022) and references therein.

As illustrated in Figure 2, LAb-CosmOrbitrap is a compact instrument that used solid state UV (266 nm) laser ionization system directly connected, through an ion optics system, to the Orbitrap cell. Green elements reported in Figure 2 compose the R&T CosmOrbitrap development efforts. Details of the sample holder, pumping, ion optics system, principle of the Orbitrap cell, and operation of the data acquisition have been fully described in Briois et al., 2016 and Selliez et al., 2019.

Since these previous studies, some modifications of the set-up have been performed:

i) in the present work, the laser is a pulsed UV Nd-YAG laser (Q-smart 450, Quantel) operating at the fourth harmonic (266 nm wavelength, 4 ns pulse width, 10 Hz). The laser beam is sampled thanks to a beam splitter (BSF10-UV, Thorlabs) and its energy is controlled by a rotating polarizer (can vary from 1 to 400 μJ per pulse). An Ophir PE9-SH power meter measures the laser beam energy. As in previous works (Briois et al., 2016), (Arevalo Jr. et al., 2018; Selliez et al., 2020, 2019), the laser beam reaches the sample with an incident angle of 50° , resulting in an elliptical footprint of around 30 μm over 40 μm (measured on silicon wafer) and energy density of from 0.27 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ to 10.61 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. ii) negative ionization mode has been implemented. A pulsed high voltage power supply that delivers the initial voltage ramp followed by a stable HV plateau during the acquisition time (typically 1 s), polarizes the Orbitrap mass analyzer central electrode. Switching from positive ion mode to negative ion mode is done by inverting the polarity of the high voltage power supplies.

iii) and finally experiments have been performed with a leverage version of technical readiness level of the CosmOrbitrap development (all the green elements reported in Figure 2: ruggedized Orbitrap cell, low noise pre-amplifier and dual ion mode ultra-stable pulsed high voltage).

The pre-amplifier used for experiments presented in sub-section 3.1 is an under-development in-house device that is a preliminary version of the space-qualified pre-amplifier used for experiments presented in sub-sections 3.2 and 3.3.

In these studies, mass calibration was made on the most intense peak of the 10-500 m/z range (usually $m/z = 114.9033$ (In^+) in positive ion mode and $m/z = 26.0036$ (CN^-) in negative ion mode). But, when a deviation in the mass accuracy is visible on a single spectrum, a two-points calibration is applied. In that case, calibrants are two intense peaks of the frequency spectrum, separated by a minimum of 100 kHz. A calibration factor is calculated for both peaks, and a linear regression is applied, resulting in a calibration factor varying in function of the frequency. Using this calibration factor gave us a better mass accuracy for a single laser shot experiment. All the spectra shown in this article were issued from Matlab™ scripts developed in-house, allowing optional zero-filling and apodization, as well as further data treatments. The data acquisition system has been supplied by the Alyxan company (Orsay, France). It consists of a data acquisition board (Acquitek CH-3160, 40 MS/s, 12 bits), sampling the signal at 5 MHz and recording 2^{22} points. A National Instrument CompactRIO coupled with a custom LabView software delivers the trigger signals that allow the synchronization of the laser pulse, the Orbitrap central electrode high voltage switch and the acquisition system.

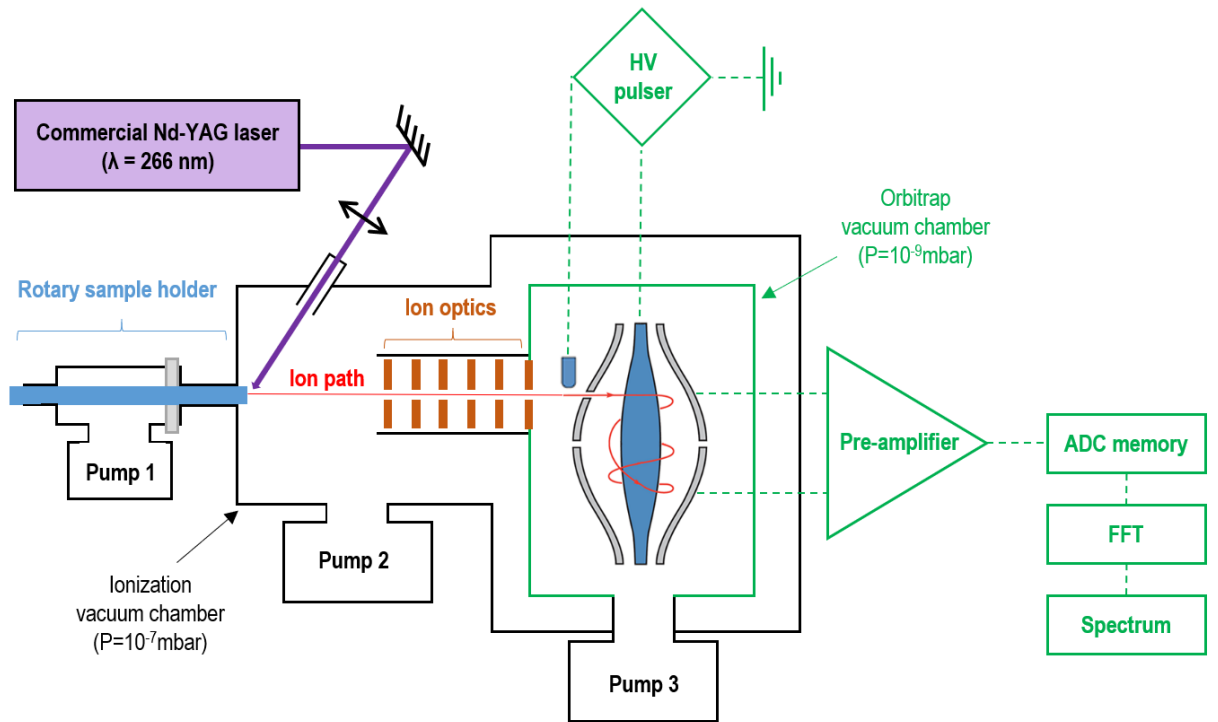


Figure B-2 : Scheme of the LAb-CosmOrbitrap instrument. Green parts are CosmOrbitrap elements under development, other parts are commercial elements.

B.3 RESULTS

B.3.1 Validation of the performance in negative ion mode of the LAb-CosmOrbitrap

To determinate the capabilities of our LAb-CosmOrbitrap set-up in both ion polarities, a series of experiments have been performed with the newly implemented negative mode. All these tests were performed using a commercial commercial high voltage power supply to polarize the Orbitrap cell to serve as reference set-up.

During the ionization process, in additions of ions, many electrons are generated. In negative ion mode, these electrons are repelled from the sample holder due to the negative bias applied to it. When the density of electrons is too high, an electrical discharge between the first lens and the sample holder takes place, which prevents the correct extraction of ions. Therefore, when analyzing negative ions, to avoid electric discharges between the ion optics and the sample holder, we found experimentally that the laser beam energy has to be reduced to $<100 \text{ } \mu\text{J/pulse}$. As a consequence, in negative ion mode, signal amplitude is severely reduced compared to that is observed in the positive ion mode. The data presented in this sub-section have been come from

on a reduced portion of the acquired signal (300 ms) to select the part containing relevant data to maximize the signal-to-noise ratio (SNR) of the peaks.

Mass resolution

Figure 3 shows the mass resolving power as a function of mass to charge ratio obtained with the LAb-CosmOrbitrap in negative ion mode for the metallic samples, the halide salt and the tripeptide studied. Data have been recorded with a 300 ms-long transient and a sampling rate of 5 MHz at a total pressure lower than 10^{-9} mbar. The data presented come from a single spectrum for TriGlycine fragments, and for most of the metal samples. For each analysis, a zero padding of 4 was applied.

The mass spectra of the analysis of Platinum in negative ion mode show the 4 more abundant stable isotopes. Due to the low intensity of the signal, the theoretical amplitude of the peaks of $^{190}\text{Pt}^-$ and $^{192}\text{Pt}^-$ is lower than the mean noise level.

Concerning the TriGlycine sample, the points on the Figure 3 correspond to pseudo-molecular peak $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 - \text{H}]^-$ and its fragments to which a relevant chemical formula had been successfully attributed ($\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma\text{O}_\delta$, with $\alpha \leq 6$, $\beta \leq 12$, $\gamma \leq 3$ and $\delta \leq 4$, and a resulting mass measurement error less than 10 ppm. For more details about the chemical attribution method, see section about Mass accuracy).

On the mass range considered, the mass resolving power varies from 94,000 at nominal m/z 26 (CN^- ion, TriGlycine fragment) to 46,000 at m/z 198 ($^{198}\text{Pt}^-$ ion). The lowest value of the mass resolving power is 35,000 at m/z 144. Evolution of the mass resolving power as a function of m/z can be fitted by a power law ($m/\Delta m$ (FWHM) = $k^*(m/z)^{-1/2}$), in agreement with the Orbitrap cell resolving power law (Makarov, 2000; Perry *et al.*, 2008). The high variability in mass resolving power values is interpreted as a consequence of the high variability of the SNR of the peaks considered. The data corresponding to high SNR peaks are above the fitted curve, lower SNR peaks are below it; these peaks tend to reduce the mass resolution. We can conclude that an optimization of the ionization enhancing the SNR of the peaks in negative ion mode would increase the mean mass resolution at a given m/z .

We demonstrate that even for the analysis of negative ions in non-optimal conditions, our LAb-CosmOrbitrap mass resolving power fits is close to the maximum reachable with this

Orbitrap cell with for the same transient time, despite the fact that our instrumental set-up is much more simplified.

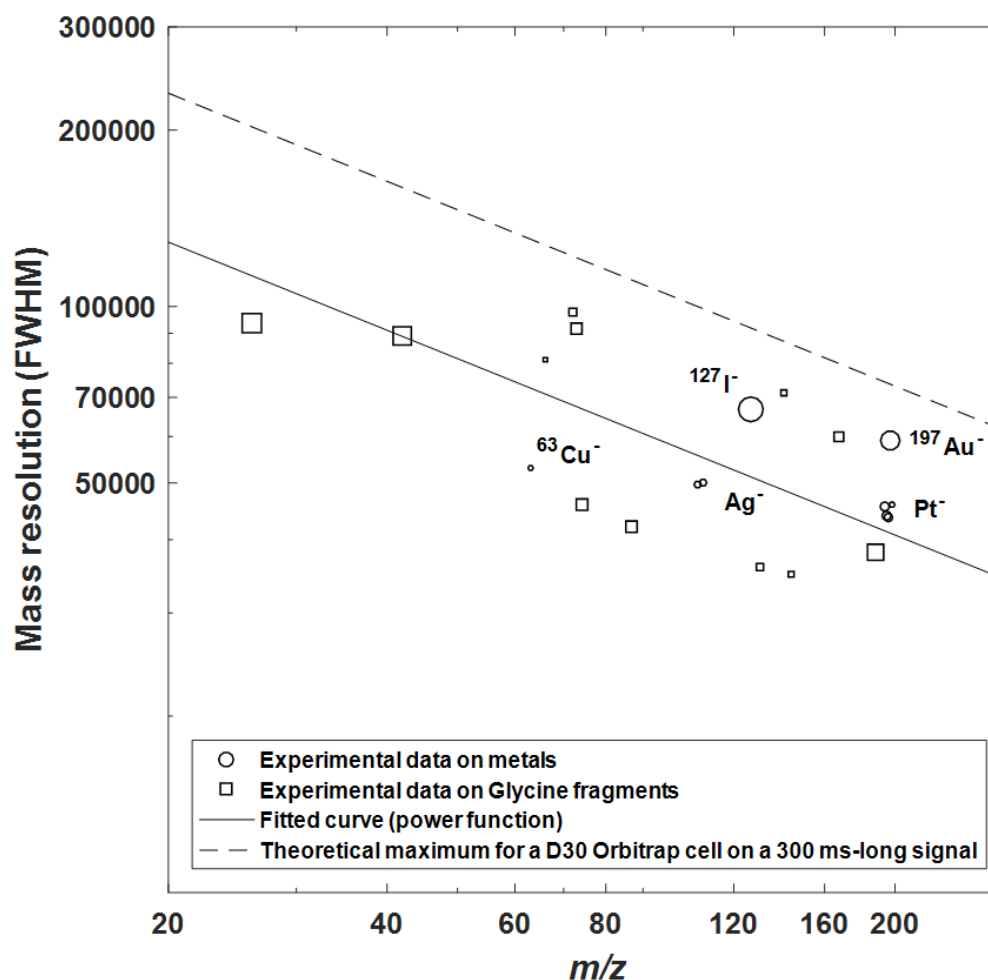


Figure B-3 : Mass resolving powers of the LAb-CosmOrbitrap as a function of m/z . The data from single laser shots have been generated by a FT of the transient recorded for 300 ms and a sampling rate of 5 MHz. The circles represent metallic samples. The squares represent TriGlycine sample pseudo-molecular peak ($m/z = 188.0747$) and its detected fragments. The size of the two types of points is proportional to the signal-to-noise ratio of the corresponding peaks. Solid black curve is a fit taken from the data presented here, according to the power function $y = a * x^m$. Black dash curve shows the maximum resolution for an emitted spectrum of a 300ms-long signal sampled at 5 MHz.

Relative isotopic error

To determinate the capabilities of our LAb-CosmOrbitrap test bench, we investigate the isotopic pattern of the platinum sample. Top panel of Figure 4 shows a zoom of the m/z 193 to 199 range of a single laser shot mass spectrum. Peaks of the ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt and ^{198}Pt ions are

easily identified, corresponding to the four more abundant stable isotopes of platinum element. The relative isotopic abundances of ^{190}Pt and ^{192}Pt ions are too low to be detectable on a single laser shot experiment. The measured relative isotopic abundance (RIA) of the four isotopes detected is close to the literature standard relative abundance (Emsley, 1995).

The RIA error (%) had been calculated as shown in Eq. (B-1) (Knolhoff *et al.*, 2014) from the mean RIA_{exp} of 3 platinum mass spectra for the 4 detected stable isotopes.

$$\text{RIA error (\%)} = \frac{100(\text{RIA}_{\text{theo}} - \text{RIA}_{\text{exp}})}{\text{RIA}_{\text{theo}}} \quad (\text{Eq. B-1})$$

Resulting RIA error values in Figure B-4 are less than 2%, which lies within the 5% threshold stated by Kind and Fiehn (2006) for a reliable chemical identification of organic compounds. The results show RIA literature values all in the standard deviation error bar, proving the repeatability of precise isotopic measurement over 8 independent mass spectra.

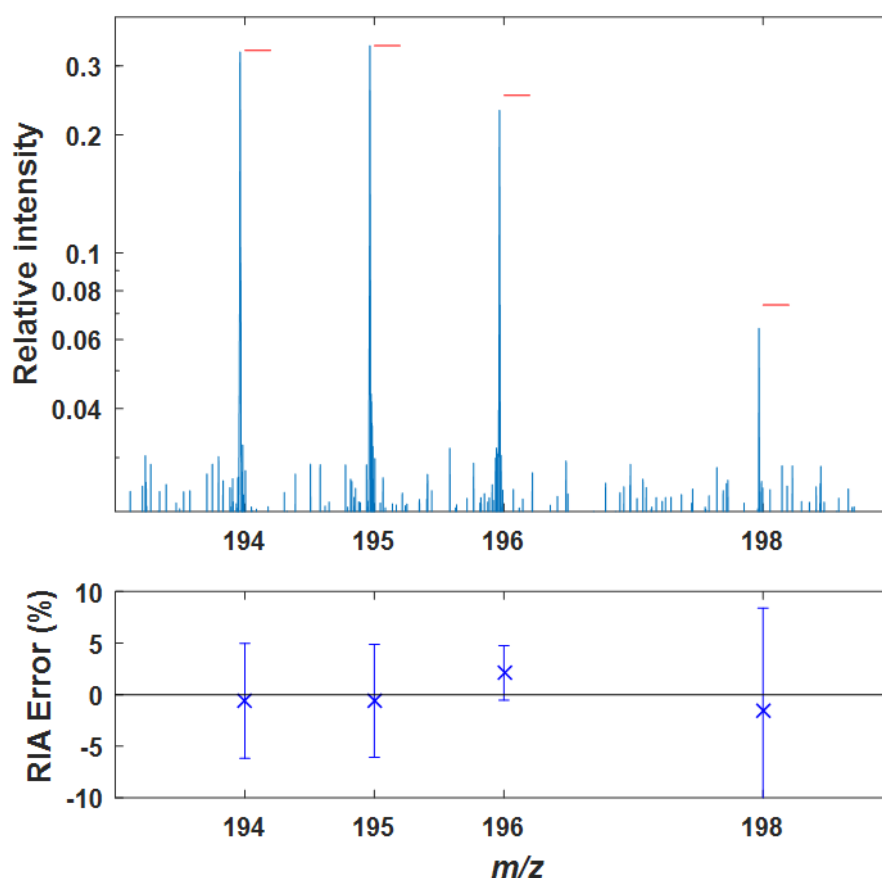


Figure B-4 : Platinum sample data recorded for a single laser shot with the LAb-CosmOrbitrap and FFT signal between 25 and 325 ms. Top panel: single laser shot negative mass spectrum of platinum. The amplitude has been normalized so that the sum of the amplitudes of the 4 Pt isotopes is equal to 1. The red horizontal bars correspond to the literature relative

abundance of these 4 isotopes. Bottom panel: deviation on relative abundances of the mean of 3 spectra has been indicated as a function of mass. The error bar is the standard deviation of relative abundances.

Mass accuracy and attribution of organic fragments

An important criterion to verify whether the resulting mass spectra of the instrument allow us to assign consistent chemical formulas to the detected peaks is to evaluate the mass accuracy. This has been studied in negative ion mode with a pure Adenine sample.

The calibration has been made on the peaks corresponding to CN^- and $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5^-$ ions. The applied chemical assignment method consists of a peak selection step according to their signal-to-noise ratio (SNR). In the following example, the selected peaks have an $\text{SNR} > 5$. The peaks corresponding to the 2nd and 3rd order harmonics of the most intense peaks are removed from the list of considered peaks. Then, the mass corresponding to the peak is compared to a table of possible theoretical masses of molecules. Here, the theoretical masses correspond to molecules of the type $[\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma\text{O}_\delta + \text{In}_\epsilon]^-$, with α, β, γ & $\delta \leq 6$ and $\epsilon \leq 3$. The formula $[\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma\text{O}_\delta + \text{In}_\epsilon]^-$ corresponding to the mass closest to the maximum of the selected peak is assigned to the peak, and the resulting mass precision is calculated as shown in equation (B-2).

$$\text{Mass accuracy (ppm)} = \frac{[(m/z)_{\text{theo.}} - (m/z)_{\text{exp.}}] \cdot 10^6}{(m/z)_{\text{theo.}}} \quad (\text{Eq. B-2})$$

The formula is considered as incorrect if the mass accuracy exceeds a threshold. This criterion is fixed to 10 ppm for the following studies.

In the case where a mass peak M has been assigned a formula including a carbon atom, if the intensity of the mass peak $M + 1$ is consistent, the formula proposed as assignment can include a carbon 13 atom and can therefore be of the form $[^{12}\text{C}_{\alpha-1}^{13}\text{C}_1\text{H}_\beta\text{N}_\gamma\text{O}_\delta + \text{In}_\epsilon]^+$.

The capability of the LAb-CosmOrbitrap to give a chemical formula to each peak detected on a positive ions mass spectrum of Adenine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$) has been evaluated. The Figure 5 shows a spectrum which is derived from a signal to which no apodization window has been applied, as well as a zero padding of 3. The Fourier transform has been calculated over the 10 to 838 ms time range of the measured signal; the 6 first seconds of the signal correspond to acquisition board saturation. Among the peaks detected in the visible mass spectrum in the upper part of the Figure 5, 24 among the most intense were selected and a chemical formula were assigned according to the method described before. The formula assigned to all these peaks is of the type $[\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{N}_\gamma]$, with $\beta \leq 4$ and α & $\gamma \leq 5$. These formulas are consistent with organic Adenine fragments, detected in negative ion mode. In addition, the lower part of Figure 5 shows the mass precision calculated from the theoretical masses corresponding to the assigned formulas. The largest deviations from

the exact mass are about 5 ppm, while the majority of the points are in the -2 to 2 ppm range. These results are comparable than those obtained by Xu et al. (2010) with a commercial Orbitrap LTQ instrument for the mass range 75 to 810 u and without external calibrant.

Thanks to this excellent mass accuracy, these data demonstrates the reliability of chemical formulas attribution of a CosmOrbitrap-based instrument

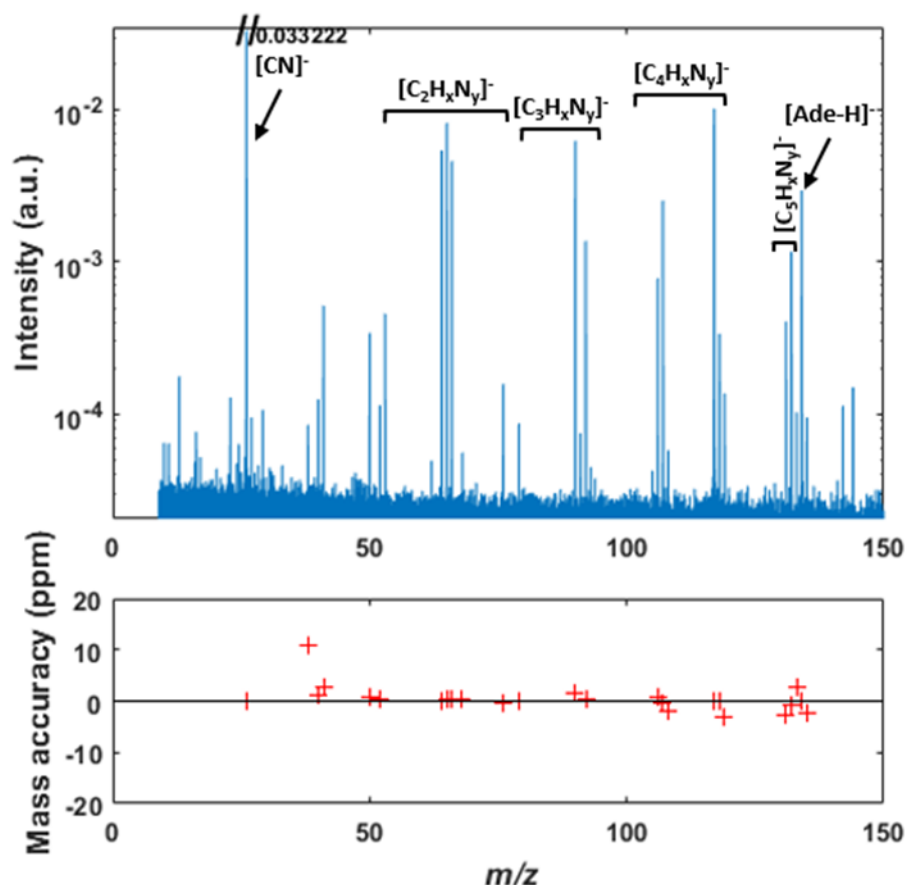


Figure B-5 : Lab-CosmOrbitrap Adenine spectrum with FFT applied on the signal between 25 and 325 ms. Top panel: single laser shot negative mass spectrum of Adenine calibrated on CN^- and $[\text{Ade-H}]^-$ peaks. Bottom panel: mass accuracy of the identified $(\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_y\text{O}_\delta + \text{In}_\epsilon)^-$ molecules corresponding to peaks from the spectrum.

B.3.2 Verification of the capabilities of reggedized spaceflight TRL5 CosmOrbitrap development

In light of the good dual polarity performances obtained, a checking of the ruggedized spaceflight CosmOrbitrap efficiency has been investigated, and particularly on the HV power supply.

Figure 6-A and -B show the details of the peak attributed to respectively $^{115}\text{In}^+$ and $[\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5 + \text{H}]^+$ using both HV power supplies. Except this element, the configuration and the sample are the same for both results; identical data treatment method have been used. Both peaks of Figures 6-A and 6-B show a similar width measured at half maximum between measurements with the commercial HV power supply and the TRL5 one. This is resulting in a similar mass resolving power. The mass accuracy calculated for the peaks of the Figure 6-B is close with both HV power supplies. These data confirm that the integration of the TRL5 HV power supply has not affected the performances of the Lab-CosmOrbitrap instrument.

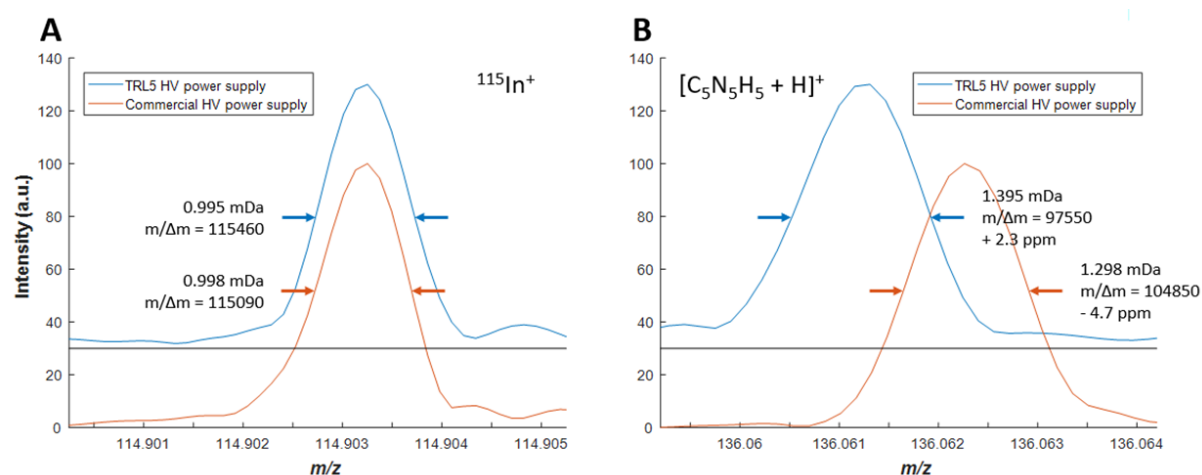


Figure B-6 : Mass spectra of Adenine powder calibrated on the peak attributed to $^{115}\text{In}^+$ obtained with the two HV power supplies. The same experimental setup has been used for each HV power supply. The width of the peaks is measured at 50% of the maximum amplitude; the intensity of the TRL5 HV power supply data has been shifted by 30 for sake of clarity. FFT has been applied of the [100;838] ms time range of the signal. A - detail of the peak attributed to $^{115}\text{In}^+$ with measured width and mass resolution. B - detail of the peak attributed to $[\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5 + \text{H}]^+$ molecule with measured width, mass resolution and mass accuracy.

B.3.3 Applicability of a laser-CosmOrbitrap instrument to the analysis in situ of ocean worlds

Thanks to high performances and the dual ion polarity capabilities of the ruggedized spaceflight technical readiness level of 5 of the CosmOrbitrap, a study has been performed to determine the efficiency on the detection/identification of simple organic molecules of prebiotic interest when embedded in magnesium and sodium salts matrix.

The two samples selected for this study have been analyzed in both positive and negative ion mode, with the Lab-CosmOrbitrap equipped with leverage TRL5 configuration of the CosmOrbitrap sub-system. A Hann apodization function has been applied to the measured signals, as well as a zero-padding of 3. The Fourier transform has been applied over the 10 to 838 ms time range. The chemical formula assignment method described in “Mass accuracy and attribution of

organic fragments” sub-section has been used, the detected masses were compared to those corresponding to molecules of type $[C_{\alpha}H_{\beta}N_{\gamma}O_{\delta} + In_{\epsilon}]^{+}$, with $\alpha \leq 16$, $\beta \leq 30$, $\gamma \leq 6$ and $\epsilon \leq 3$.

Figure 7 -A, B, C, D- presents the results of this two samples as mass defect versus exact mass. Top panels A and B are experiments performed in positive ion with the LAb-CosmOrbitrap prototype, as bottom panels C and D the experiments in negative ion mode.

The mass spectrum of pure Adenosine analysed in positive ion mode (Figure 7-A) shows three families of peaks according to their mass defect outlined with rectangular-shaped areas : i) reddish area corresponding to Adenosine pseudomolecular peak $[Adenosine + H]^{+}$ and its fragment peaks, ii) greenish area corresponding to adducts between Adenosine molecule or some of its fragments and one In ion, which is the metallic target holder, and iii) blueish area corresponding to adducts with two In of the Adenosine molecule or some of its fragments . Adenosine ($C_{10}H_{13}N_5O_4$) is a ribonucleoside which is composed of Adenine ($C_5H_5N_5$, hereafter called Ade in the Figure 8) linked to a Ribofuranose ($C_5H_{10}O_5$) molecule after the loss of H_2O . Peaks corresponding to characteristic fragments such as $[Ade + H]^{+}$ are detected, as well as adducts of Ade and In and 2In. Figure 7-B presenting the same kind of plot for the analysis in positive ion mode of the Adenosine mixed with the salt mixture, shows also same distribution of the three families of peaks (same color code is used). In this salty matrix no detection of the pseudomolecular peak $[Adenosine + H]^{+}$ or its adduct with In $[Adenosine + In]^{+}$ ions were found. Despite the detection of Na^{+} and Mg^{+} , there are no adducts with these ions. However some of the organic fragments such as $[Ade + H]^{+}$ are also detected, . The smaller mass ions are present in both cases.

In negative mode presented in Figure 7-C and 7-D, the analysis gives us other informations. Without any salts in the sample, the deprotonated molecular ion is not detected, neither the adducts ones. Deprotonated ion of the Adenine $[Ade-H]^{-}$ is otherwise detectable, and is the higher m/z of the mass spectrum. A great diversity of low mass fragments is visible. This analysis allows to detect the $C_5H_7O_4$ fragment, corresponding to the Ribofuranose, which remains unseen in positive ion mode. Under salty environment (Figure 7-D), no adduct is detected, and no ion with m/z higher than $[Ade-H]^{-}$. Few differences are visible. If Cl^{-} is clearly visible, there are no adducts with this ion. The spectrum shows less peaks, half of the ions detected with the pure Adenosine sample are not detected with this sample; the Ribofuranose fragment seen without salts is not detected in this configuration.

These results show that the Lab-CosmOrbitrap in its TRL5 configuration presents performances similar to its commercial configuration. Thanks to the high resolving power and

mass accuracy of the instrument, it allows separation of organics ions from metal adducts, as well as precise identification of the fragments detected. The presence of salts does not modify the detection capabilities of the instrument, but seems to favor the fragmentation process. However, presence of salts may induce adsorption processes in complex samples such as clay (Franchi et al., 2003).

In the case of this study, the positive and negative ion modes are complementary, the positive mode allows an unequivocal identification of the molecule initially present, while the negative mode brings information on the low mass ions created during the ablation.

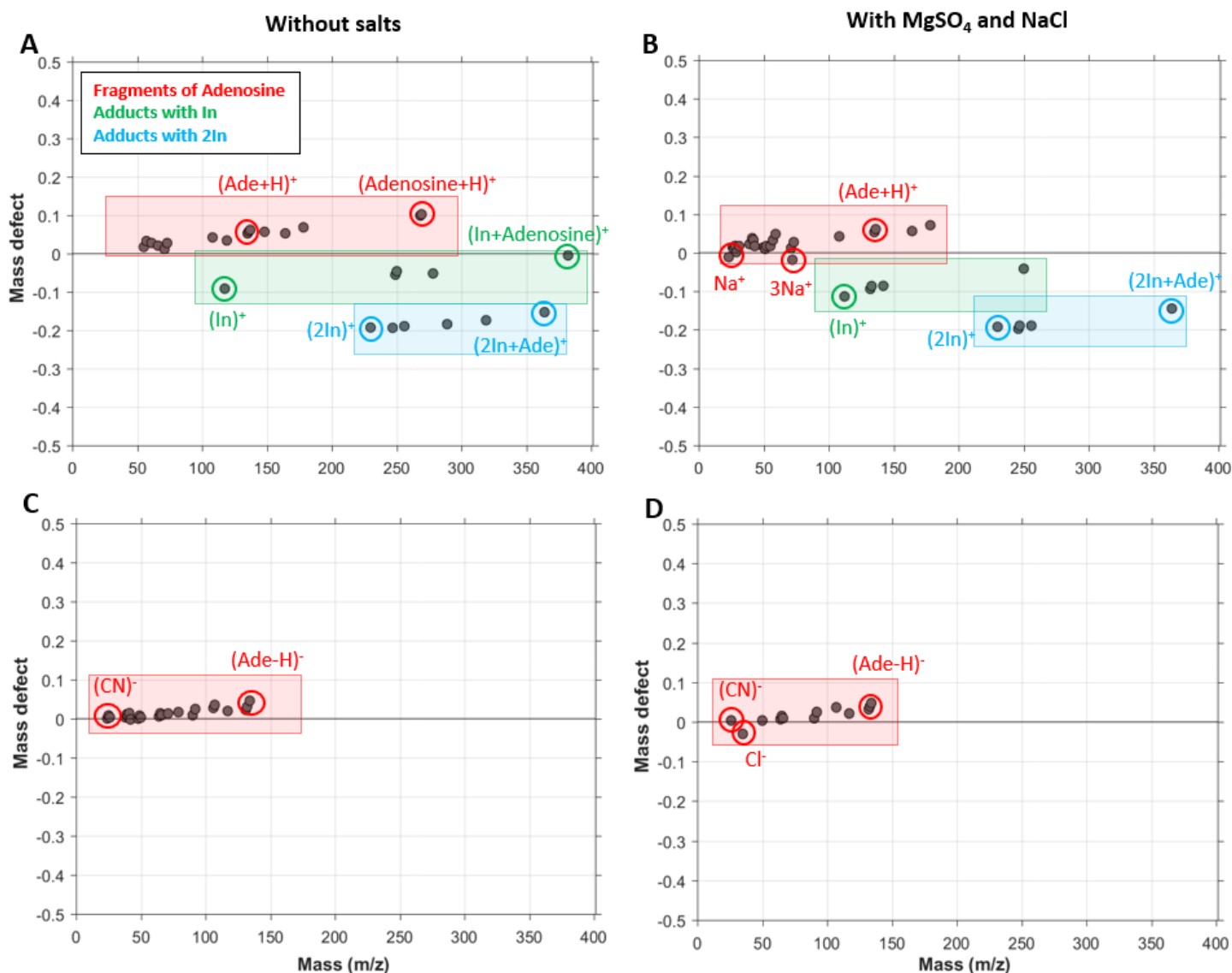


Figure B-7 : Mass defect of detected peaks versus m/z in Adenosine and Adenosine+MgSO₄+NaCl samples. FFT has been applied on the signals between 100 and 838 ms. Panels A and B correspond to single laser shot positive ion mode experiments with the LAB-CosmOrbitrap prototype; panels C and D to the same experiments in negative ion mode. Panels A and C correspond to the pure Adenosine sample; panels B and D to the Adenosine+MgSO₄+NaCl sample. For each panel, characteristic peaks such as the pseudomolecular one, the [Ade+H]⁺ one, adducts with In, Na⁺, Cl⁻ and CN⁻ have been highlighted, as well as groups corresponding to different adduct types.

B.4 CONCLUSION

This paper presents first results in terms of instrumental performance of the LAB-CosmOrbitrap prototype with a ruggedized CosmOrbitrap TRL of 5 in dual polarity mode. The CosmOrbitrap subsystem in negative ion mode allows detection of different compounds with a high mass resolution; this mass resolution is close to the maximum reachable by a D30 Orbitrap cell despite the simplicity of the instrumental configuration. The specific study of the relative abundance of major platinum isotopes showed RIA error lesser than 5 %.

This work has demonstrated that the CosmOrbitrap, in its TRL5 version, could be a key component for any future space exploration mission with astrobiological objectives. Its characteristics make it a subsystem that can be easily adapted for inclusion on board an orbiter as well as a lander. The CosmOrbitrap is already partly integrated into CORALS instrument. Current LD-CosmOrbitrap instrument projects, such as CORALS and CRATER, promise innovative results and mark a new step in the field of high-resolution mass spectrometers dedicated to space exploration.

Acknowledgements

We thank all the people involved in the development of the CosmOrbitrap experiment, especially the CosmOrbitrap consortium and the CNES. We gratefully acknowledged J.-P. Lebreton for his help for processing data and A. Makarov for his advices and suggestions about this work. B.C. thanks the CNES and the French Région Centre-Val de Loire for the funding of his PhD.

B.5 BIBLIOGRAPHY

- Arevalo Jr., R., Selliez, L., Briois, C., Carrasco, N., Thirkell, L., Cherville, B., Colin, F., Gaubicher, B., Farcy, B., Li, X., Makarov, A., 2018. An Orbitrap-based laser desorption/ablation mass spectrometer designed for spaceflight. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 32, 1875–1886. <https://doi.org/10.1002/rcm.8244>
- Arevalo, R., Willhite, L., Bardyn, A., Ni, Z., Ray, S., Southard, A., Danell, R., Grubisic, A., Gundersen, C., Minasola, N., Yu, A., Fahey, M., Hernandez, E., Briois, C., Thirkell, L., Colin, F., Makarov, A., 2022. Laser Desorption Mass Spectrometry with an Orbitrap Analyzer for in situ Astrobiology. *Nat. Astron.* paper accepted
- Briois, C., Thissen, R., Thirkell, L., Aradj, K., Bouabdellah, A., Boukrara, A., Carrasco, N., Chalumeau, G., Chapelon, O., Colin, F., Coll, P., Cottin, H., Engrand, C., Grand, N., Lebreton, J.-P., Orthous-Daunay, F.-R., Pennanech, C., Szopa, C., Vuitton, V., Zapf, P., Makarov, A., 2016. Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype. *Planet. Space Sci.* 131, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.06.012>
- Brown, M.E., Hand, K.P., 2013. SALTS AND RADIATION PRODUCTS ON THE SURFACE OF EUROPA. *Astron. J.* 145, 110. <https://doi.org/10.1088/0004-6256/145/4/110>
- Camprubí, E., de Leeuw, J.W., House, C.H., Raulin, F., Russell, M.J., Spang, A., Tirumalai, M.R., Westall, F., 2019. The Emergence of Life. *Space Sci. Rev.* 215, 56. <https://doi.org/10.1007/s11214-019-0624-8>
- Choblet, G., Buch, A., Cadek, O., Camprubí, E., Freissinet, C., Hedman, M., Jones, G., Lainey, V., Le Gall, A., Lucchetti, A., MacKenzie, S., Mitri, G., Neveu, M., Nimmo, F., Olsson-Francis, K., Panning, M., Saur, J., Postberg, F., Schmidt, J., Shibuya, T., Sekine, Y., Sotin, C., Tobie, G., Soucek, O., Vance, S., Szopa, C., Barge, L., Tomohiro, U., Behoukova, M., Van Hoolst, T., 2021. ENCELADUS AS A POTENTIAL OASIS FOR LIFE 28.
- Coustonis, A., Atreya, S.K., Balint, T., Brown, R.H., Dougherty, M.K., Ferri, F., Fulchignoni, M., Gautier, D., Gowen, R.A., Griffith, C.A., Gurvits, L.I., Jaumann, R., Langevin, Y., Leese, M.R., Lunine, J.I., McKay, C.P., Moussas, X., Müller-Wodarg, I., Neubauer, F., Owen, T.C., Raulin, F., Sittler, E.C., Sohl, F., Sotin, C., Tobie, G., Tokano, T., Turtle, E.P., Wahlund, J.-E., Waite, J.H., Baines, K.H., Blamont, J., Coates, A.J., Dandouras, I., Krimigis, T., Lellouch, E., Lorenz, R.D., Morse, A., Porco, C.C., Hirtzig, M., Saur, J., Spilker, T., Zarnecki, J.C., Choi, E., Achilleos, N., Amils, R., Annan, P., Atkinson, D.H., Bénéilan, Y., Bertucci, C., Bézard, B., Bjoraker, G.L., Blanc,

M., Boireau, L., Bouman, J., Cabane, M., Capria, M.T., Chassefière, E., Coll, P., Combes, M., Cooper, J.F., Coradini, A., Crary, F., Cravens, T., Daglis, I.A., de Angelis, E., de Bergh, C., de Pater, I., Dunford, C., Durr, G., Dutuit, O., Fairbrother, D., Flasar, F.M., Fortes, A.D., Frampton, R., Fujimoto, M., Galand, M., Grasset, O., Grott, M., Haltigin, T., Herique, A., Hersant, F., Hussmann, H., Ip, W., Johnson, R., Kallio, E., Kempf, S., Knapmeyer, M., Kofman, W., Koop, R., Kostiuk, T., Krupp, N., Küppers, M., Lammer, H., Lara, L.-M., Lavvas, P., Le Mouélic, S., Lebonnois, S., Ledvina, S., Li, J., Livengood, T.A., Lopes, R.M., Lopez-Moreno, J.-J., Luz, D., Mahaffy, P.R., Mall, U., Martinez-Frias, J., Marty, B., McCord, T., Menor Salvan, C., Milillo, A., Mitchell, D.G., Modolo, R., Mousis, O., Nakamura, M., Neish, C.D., Nixon, C.A., Nna Mvondo, D., Orton, G., Paetzold, M., Pitman, J., Pogrebenko, S., Pollard, W., Prieto-Ballesteros, O., Rannou, P., Reh, K., Richter, L., Robb, F.T., Rodrigo, R., Rodriguez, S., Romani, P., Ruiz Bermejo, M., Sarris, E.T., Schenk, P., Schmitt, B., Schmitz, N., Schulze-Makuch, D., Schwingenschuh, K., Selig, A., Sicardy, B., Soderblom, L., Spilker, L.J., Stam, D., Steele, A., Stephan, K., Strobel, D.F., Szego, K., Szopa, C., Thissen, R., Tomasko, M.G., Toubanc, D., Vali, H., Vardavas, I., Vuitton, V., West, R.A., Yelle, R., Young, E.F., 2009. TandEM: Titan and Enceladus mission. *Exp. Astron.* 23, 893–946. <https://doi.org/10.1007/s10686-008-9103-z>

Emsley, J., 1995. *The Elements*, Oxford Univ. Press. ed, Oxford Chemistry Guides. New York, NY.

Franchi, M., Ferris, J.P., Gallori, E., 2003. Cations as mediators of the adsorption of nucleic acids on clay surfaces in prebiotic environments. *Orig. Life Evol. Biosphere J. Int. Soc. Study Orig. Life* 33, 1–16. <https://doi.org/10.1023/a:1023982008714>

Grasset, O., Prieto-Ballesteros, O., Titov, D., Erd, C., Bunce, E., Coustenis, A., Blanc, M., Coates, A., Fletcher, L., Van Hoolst, T., Hussmann, H., Jaumann, R., Krupp, N., Tortora, P., Tosi, F., Wieters, A., 2012. Habitability of the giant icy moons: current knowledge and future insights from the JUICE mission 925.

Hand, K., Sotin, C., Hayes, A., Coustenis, A., 2020. On the Habitability and Future Exploration of Ocean Worlds. *Space Sci. Rev.* 216. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00713-7>

Hendrix, A.R., Hurford, T.A., Barge, L.M., Bland, M.T., Bowman, J.S., Brinckerhoff, W., Buratti, B.J., Cable, M.L., Castillo-Rogez, J., Collins, G.C., Diniega, S., German, C.R., Hayes, A.G., Hoehler, T., Hosseini, S., Howett, C.J.A., McEwen, A.S., Neish, C.D., Neveu, M., Nordheim, T.A., Patterson, G.W., Patthoff, D.A., Phillips, C., Rhoden, A., Schmidt, B.E., Singer, K.N., Soderblom, J.M., Vance, S.D., 2019. The NASA Roadmap to Ocean Worlds. *Astrobiology* 19, 1–27. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1955>

Howell, S.M., Pappalardo, R.T., 2020. NASA's Europa Clipper—a mission to a potentially habitable ocean world. *Nat. Commun.* 11, 1311. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15160-9>

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

Johnson, B.W., Wing, B.A., 2020. Limited Archaean continental emergence reflected in an early Archaean 18O-enriched ocean. *Nat. Geosci.* 13, 243–248. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0538-9>

Khurana, K.K., Kivelson, M.G., Stevenson, D.J., Schubert, G., Russell, C.T., Walker, R.J., Polansky, C., 1998. Induced magnetic fields as evidence for subsurface oceans in Europa and Callisto. *Nature* 395, 777–780. <https://doi.org/10.1038/27394>

Kind, T., Fiehn, O., 2006. Metabolomic database annotations via query of elemental compositions: Mass accuracy is insufficient even at less than 1 ppm. *BMC Bioinformatics* 7, 234. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-7-234>

Kivelson, M.G., Khurana, K.K., Russell, C.T., Volwerk, M., Walker, R.J., Zimmer, C., 2000. Galileo Magnetometer Measurements: A Stronger Case for a Subsurface Ocean at Europa. *Science* 289, 1340–1343. <https://doi.org/10.1126/science.289.5483.1340>

Knolhoff, A.M., Callahan, J.H., Croley, T.R., 2014. Mass Accuracy and Isotopic Abundance Measurements for HR-MS Instrumentation: Capabilities for Non-Targeted Analyses. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25, 1285–1294. <https://doi.org/10.1021/jasms.8b04805>

Ligier, N., Poulet, F., Carter, J., Brunetto, R., Gourgeot, F., 2016. VLT/SINFONI OBSERVATIONS OF EUROPA: NEW INSIGHTS INTO THE SURFACE COMPOSITION. *Astron. J.* 151, 163. <https://doi.org/10.3847/0004-6256/151/6/163>

MacKenzie, S., Neveu, M., Davila, A., Lunine, J., Craft, K., Cable, M., Phillips-Lander, C., Hofgartner, J., Eigenbrode, J., Waite, J., Glein, C., Gold, R., Greenauer, P., Kirby, K., Bradburne, C., Kounaves, S., Malaska, M., Postberg, F., Patterson, G., Spilker, L., 2021. The Enceladus Orbilander Mission Concept: Balancing Return and Resources in the Search for Life. *Planet. Sci. J.* 2, 77. <https://doi.org/10.3847/PSJ/abe4da>

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

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

- Mitri, G., Barnes, J., Coustenis, A., Flamini, E., Hayes, A., Lorenz, R.D., Mastrogiuseppe, M., Orosei, R., Postberg, F., Reh, K., Soderblom, J.M., Sotin, C., Tobie, G., Tortora, P., Vuitton, V., Wurz, P., 2018. Exploration of Enceladus and Titan.
- Myers, R.T., 1990. The periodicity of electron affinity. *J. Chem. Educ.* 67, 307. <https://doi.org/10.1021/ed067p307>
- Nimmo, F., Hamilton, D.P., McKinnon, W.B., Schenk, P.M., Binzel, R.P., Bierson, C.J., Beyer, R.A., Moore, J.M., Stern, S.A., Weaver, H.A., Olkin, C.B., Young, L.A., Smith, K.E., New Horizons Geology, Geophysics & Imaging Theme Team, 2016. Reorientation of Sputnik Planitia implies a subsurface ocean on Pluto. *Nature* 540, 94–96. <https://doi.org/10.1038/nature20148>
- Pappalardo, R.T., Belton, M.J.S., Breneman, H.H., Carr, M.H., Chapman, C.R., Collins, G.C., Denk, T., Fagents, S., Geissler, P.E., Giese, B., Greeley, R., Greenberg, R., Head, J.W., Helfenstein, P., Hoppa, G., Kadel, S.D., Klaasen, K.P., Klemaszewski, J.E., Magee, K., McEwen, A.S., Moore, J.M., Moore, W.B., Neukum, G., Phillips, C.B., Prockter, L.M., Schubert, G., Senske, D.A., Sullivan, R.J., Tufts, B.R., Turtle, E.P., Wagner, R., Williams, K.K., 1999. Does Europa have a subsurface ocean? Evaluation of the geological evidence. *J. Geophys. Res. Planets* 104, 24015–24055. <https://doi.org/10.1029/1998JE000628>
- Perry, R.H., Cooks, R.G., Noll, R.J., 2008. Orbitrap mass spectrometry: Instrumentation, ion motion and applications. *Mass Spectrom. Rev.* 27, 661–699. <https://doi.org/10.1002/mas.20186>
- Postberg, F., Khawaja, N., Abel, B., Choblet, G., Glein, C.R., Gudipati, M.S., Henderson, B.L., Hsu, H.-W., Kempf, S., Klenner, F., Moragas-Klostermeyer, G., Magee, B., Nölle, L., Perry, M., Reviol, R., Schmidt, J., Srama, R., Stolz, F., Tobie, G., Trieloff, M., Waite, J.H., 2018. Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus. *Nature* 558, 564–568. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0246-4>
- Reh, K., Spilker, L., Lunine, J.I., Waite, J.H., Cable, M.L., Postberg, F., Clark, K., 2016. Enceladus Life Finder: The search for life in a habitable Moon, in: 2016 IEEE Aerospace Conference. Presented at the 2016 IEEE Aerospace Conference, IEEE, Big Sky, MT, USA, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1109/AERO.2016.7500813>
- Selliez, L., Briois, C., Carrasco, N., Thirkell, L., Thissen, R., Ito, M., Orthous-Daunay, F.-R., Chalumeau, G., Colin, F., Cottin, H., Engrand, C., Flandinet, L., Fray, N., Gaubicher, B., Grand, N., Lebreton, J.-P., Makarov, A., Ruocco, S., Szopa, C., Vuitton, V., Zapf, P., 2019. Identification of organic molecules with a laboratory prototype based on the Laser Ablation-CosmOrbitrap. *Planet. Space Sci.* 170, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2019.03.003>
- Selliez, L., Maillard, J., Cherville, B., Gautier, T., Thirkell, L., Gaubicher, B., Schmitz-Afonso, I., Afonso, C., Briois, C., Carrasco, N., 2020. High-resolution mass spectrometry for future space missions: Comparative analysis of complex organic matter with LAB-CosmOrbitrap and laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 34, e8645. <https://doi.org/10.1002/rcm.8645>
- Siljeström, S., Li, X., Brinckerhoff, W., Amerom, F. van, Cady, S.L., 2021. ExoMars Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (LDI-MS) Analysis of Phototrophic Communities from a Silica-Depositing Hot Spring in Yellowstone National Park, USA. *Astrobiology*. <https://doi.org/10.1089/ast.2020.2368>
- Sulaiman, A.H., Achilleos, N., Bertucci, C., Coates, A., Dougherty, M., Hadid, L., Holmberg, M., Hsu, H.-W., Kimura, T., Kurth, W., Gall, A.L., McKevitt, J., Morooka, M., Murakami, G., Regoli, L., Roussos, E., Saur, J., Shebanits, O., Solomonidou, A., Wahlund, J.-E., Waite, J.H., 2021. Enceladus and Titan: emerging worlds of the Solar System. *Exp. Astron.* <https://doi.org/10.1007/s10686-021-09810-z>
- Titov, D., Barabash, S., Bruzzone, L., Dougherty, M., Duvet, L., Erd, C., Fletcher, L., Gladstone, G., Grasset, O., Gurvits, L., Hartogh, P., Hussmann, H., Iess, L., Jaumann, R., Langevin, Y., Palumbo, P., Piccioni, G., Wahlund, J.-E., 2014. JUICE: The ESA Mission to Study Habitability of the Jovian Icy Moons.
- Tobie, G., Teanby, N.A., Coustenis, A., Jaumann, R., Raulin, F., Schmidt, J., Carrasco, N., Coates, A.J., Cordier, D., De Kok, R., Geppert, W.D., Lebreton, J.-P., Lefevre, A., Livengood, T.A., Mandt, K.E., Mitri, G., Nimmo, F., Nixon, C.A., Norman, L., Pappalardo, R.T., Postberg, F., Rodriguez, S., Schulze-Makuch, D., Soderblom, J.M., Solomonidou, A., Stephan, K., Stofan, E.R., Turtle, E.P., Wagner, R.J., West, R.A., Westlake, J.H., 2014. Science goals and mission concept for the future exploration of Titan and Enceladus. *Planet. Space Sci.* 104, part A, 59–77. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.10.002>
- Trumbo, S.K., Brown, M.E., Hand, K.P., 2019. Sodium chloride on the surface of Europa. *Sci. Adv.* 5, eaaw7123. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw7123>
- Tsou, P., Brownlee, D.E., McKay, C.P., Anbar, A.D., Yano, H., Altwegg, K., Beegle, L.W., Dissly, R., Strange, N.J., Kanik, I., 2012. LIFE: Life Investigation For Enceladus A Sample Return Mission Concept in Search for Evidence of Life. *Astrobiology* 12, 730–742. <https://doi.org/10.1089/ast.2011.0813>
- Waite, J.H., Glein, C.R., Perryman, R.S., Teolis, B.D., Magee, B.A., Miller, G., Grimes, J., Perry, M.E., Miller, K.E., Bouquet, A., Lunine, J.I., Brockwell, T., Bolton, S.J., 2017. Cassini finds molecular hydrogen in the

Enceladus plume: Evidence for hydrothermal processes. *Science* 356, 155–159. <https://doi.org/10.1126/science.aai8703>

Waite, J.H., Young, D.T., Cravens, T.E., Coates, A.J., Crary, F.J., Magee, B., Westlake, J., 2007. The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere. *Science* 316, 870–875. <https://doi.org/10.1126/science.1139727>

Waite Jr, J.H., Lewis, W.S., Magee, B.A., Lunine, J.I., McKinnon, W.B., Glein, C.R., Mousis, O., Young, D.T., Brockwell, T., Westlake, J., Nguyen, M.-J., Teolis, B.D., Niemann, H.B., McNutt Jr, R.L., Perry, M., Ip, W.-H., 2009. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and ^{40}Ar in the plume. *Nature* 460, 487–490. <https://doi.org/10.1038/nature08153>

Xu, Y., Heilier, J.-F., Madalinski, G., Genin, E., Ezan, E., Tabet, J.-C., Junot, C., 2010. Evaluation of Accurate Mass and Relative Isotopic Abundance Measurements in the LTQ-Orbitrap Mass Spectrometer for Further Metabolomics Database Building. *Anal. Chem.* 82, 5490–5501. <https://doi.org/10.1021/ac100271j>

ANNEXE C – PUBLICATION « HIGH-RESOLUTION MASS SPECTROMETRY MEASUREMENTS OF GAS COMPOSITION IN PLANETARY ENVIRONMENTS: EXPERIMENTAL STUDY USING A COMPACT LABORATORY PROTOTYPE OF ORBITRAP-BASED MASS SPECTROMETER « (ZYMAK *ET AL.*, IN PREP.)

Illia Zymak ^{a,b)}, Arnaud Sanderink ^{a, c)}, Jan Žabka ^{d)}, Jean-Pierre Lebreton ^{a)}, Bertrand Gaubicher ^{a)}, Barnabé Cherville ^{a)}, Miroslav Polášek ^{d)} and Christelle Briois ^{a)}

^{a)} Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), UMR7328 CNRS/Université d'Orléans/CNES, 3A, Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans, France

^{b)} ELI Beamlines, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague 18221, Czech Republic

^{c)} Freie Universität Berlin, Kaiserswerther Str. 16-18, 14195 Berlin, Germany

^{d)} J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 182 23, Prague 8, Czech Republic

C.1 ABSTRACT

A newly built laboratory Orbitrap cell-based mass spectrometer with direct ion injection has been used to measure quantitative composition of N₂/CO/C₂H₄ mixture using electron impact ionization ion source. Abundance of ions has been measured with precision of ...% and resolution of $m/\Delta m = 30\,000 - 50\,000$ over the mass range of m/z 28 – 86 mass units at 50% of the peak height. The mass accuracy of measurements is < 20 ppm. The instrument is proposed as a workbench platform to test and develop technologies for novel mass spectrometer for space application and to perform laboratory studies of space relevant chemical processes. Presented experimental setup does not include C-trap module and will be used to study trade-offs of one of the most simple configuration of Orbitrap-based mass spectrometer. It is designed to work with different types of continuous and pulsed ion sources and due to compact design have been used in several European facilities.

C.2 INTRODUCTION

Mass spectrometry is one of the most efficient techniques for the *in situ* experimental study of the qualitative and quantitative chemical composition of samples of astrochemical relevance. Over the last years, strong technology and scientific advances have been achieved in this field. *In situ* measurements during recent successful space missions to Saturn and its moons (Cassini-Huygens (Lebreton *et al.*, 2009; Serigano *et al.*, 2020)) and the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko (Rosetta (Fray *et al.*, 2016; Grady *et al.*, 2018; Taylor *et al.*, 2017)) provides data on the composition of surface and environment of the Solar System's bodies. These missions unveil complexity of chemical composition and high organics abundance level both for the atmosphere of Titan, the Saturn's moon (Israël *et al.*, 2005; Niemann *et al.*, 2010), and comets, which are considered as relatively primitive small space bodies (Grady *et al.*, 2018). Due to the chemical diversity of extra-terrestrial matter and relatively low mass resolution of space-qualified mass spectrometers used so far, the scientific request for high-resolution space-qualified instruments has been raised.

One of the most advanced instruments used for the space missions, the Double Focusing Mass Spectrometer (DFMS) of the Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis (ROSINA) module provided mass resolution $m/\Delta m < 3000$ at 1% of peak height at mass range 1 – 150 a.u. (Balsiger *et al.*, 2007). This resolution was efficient to resolve low mass gases such as CO and N₂ gases, however it is not significant for unambiguous direct identification of complex organic molecules. For this purpose, supplementary deconvolution algorithms (De Keyser *et al.*, 2015) and complex chemical models are required for comprehensive study of the chemical composition of extraterrestrial environments (Schuhmann *et al.*, 2019; Vuitton *et al.*, 2009).

Chemical diversity of extra-terrestrial medium and insufficient resolution of existing instruments creates scientific request for new generation mass spectrometers for space applications and analytical instrument for supplementary and comparative laboratory studies of space-relevant samples. The high-resolution mass spectrometry allows identification of complex organic compounds without application of complementary separation techniques, e.g. chromatography (Miller, 2009), spectroscopy (Goodacre *et al.*, 2000), collision induced dissociation (Chai *et al.*, 2001). There are several prototypes of high-resolution mass spectrometers currently being developed at different space Technology Readiness Level (TRL). The MAss SPectrometer for Planetary EXploration (MASPEX) (Brockwell *et al.*, 2016) for the future NASA Europa Clipper mission (TRL 6 level, ie system demonstration in relevant environmental conditions) is characterized with mass resolution ($m/\Delta m$) sufficient to identify

simple hydrocarbons, i.e. $m/\Delta m \approx 7000$ at m/z 2-32 and around 24000 at m/z 16-114. Two laser ablation space high resolution mass spectrometer, the Characterization of Ocean Residues and Life Signatures (CORALS) instrument and the Characterization of Regolith And Trace Economic Resources (CRATER) are both currently supported by NASA and CNES research and development programs to reach respectively TRL 5+ to 6 level. They both include the *CosmOrbitrap*, a spaceflight adapted version of the commercial Orbitrap™ (Thermo Fisher Scientific) mass analyzer developed in our laboratory under a consortium of 6 laboratories (Briois *et al.*, 2016). *CosmOrbitrap* has resolution $>200\,000$ at 10% peak height at mass 200 and reach TRL5 in 2019 and is currently undergoing commissioning to TRL6 level.

A novel compact prototype of the HRMS instrument for space applications, Orbitrap anaLYseur MultiPle IonisAtion (OLYMPIA), has been recently constructed in our laboratory for analytical applications as a TRL3 level workbench platform. OLYMPIA is compact, transportable and has a modular structure, so its configuration can be changed according to requirements of the experiment. This new platform aims to serve as proof of concept new technologies and approaches for future HRMS mass spectrometry space applications, and to be used to perform laboratory analogue and calibration experiments relevant to the Solar system processes. It is optimized for operation with direct ion injection from different ionization techniques including pulsed, e.g. Laser Induced Liquid Bead Ion Desorption (LILBID) (Klenner *et al.*, 2019) and continuous, e.g. electron ionization (EI) sources.

In the presented work, the EI ion source have been used for the laboratory study of the coupling of continuous ion sources with the Orbitrap based spectrometers and gas analysis of compounds relevant to planetary environments.

C.3 INSTRUMENTAL

C.3.1 Mass analyzer and ion optics

The aim of the presented research is to provide an analytical mass spectrometer workbench instrument suitable to perform laboratory model and calibration experiments relevant to the Solar system processes and also to test new technologies and approaches in high-resolution mass spectrometry for space applications. The instrument is expected to achieve similar or higher resolution than that of devices proposed for future space missions.

OLYMPIA is a novel HRMS instrument that applies quadro-logarithmic electrostatic ion trap (QLEIT) technology for the mass analysis. The core part of the instrument is “classical” (not a high-field modification) (Eliuk and Makarov, 2015) commercial Orbitrap™ QLEIT cell (figure C-1). After the injection into the trap and electrodynamic squeezing (Hu *et al.*, 2005), ions are dynamically confined within the trap spinning around the axis at certain trajectories. Frequency of the cyclic motion of ions is defined by the parameters of the trap and m/z values of ions (Makarov, 2000). Time stability of the frequency depends on the potential of the central electrode of the Orbitrap, so stable Thermo Fisher high voltage supply designed for Orbitrap have been used for OLYMPIA to achieve maximal resolution. Similar to commercial instruments, RF field induced by this oscillation is measured at receiving electrodes by the preamplifier and analogue-to-digital convertor (ADC) using the discrete or more efficient fast Fourier transformation algorithms (DFT and FFT respectively). Then, mass of the ions can be evaluated from frequency of their oscillation (Makarov *et al.*, 2006). In OLYMPIA, the first stage of custom high-gain preamplifier (JanasCard, CZ) has been placed in the vacuum chamber, less than 3 cm from the electrodes, to avoid RF noise inductance from ambient sources. Output of the second, differential, stage of the preamplifier is connected to the input of 16-bit, 20 MHz, Pico Technology Picoscope ADC unit.

Similar to LAB-CosmOrbitrap testbench, OLYMPIA has no C-trap unit (Makarov *et al.*, 2006) that is commonly used in commercially available instruments for the coupling of Orbitrap™ with ion sources or ion guiding devices (Hardman and Makarov, 2003; Makarov and Scigelova, 2010). Instead, the ions are injected into the trap from the ion source using custom electrostatic ion optics module (Žabka, 2018) powered with high voltage (HV) power supplies (iseg Spezialelektronik GmbH, DE). This technical solution allows to build relatively simple and more compact mass analyzer setup, which is crucial for the space application. However, this configuration increases requirements to the focusing of the ion beam and its kinetic energy (KE) distribution. Time parameters of the bulk of ions can be adjusted using the pulsed ion optics system controlled by HV switch module (GGC Instruments, DE). One of the lenses is used as the electrostatic ion chopper. When a repulsive potential is applied, ions cannot be focused into the ion trap input orifice. This decreases RF signal distortion during the signal acquisition time and increases injection timing precision. Decreasing the amplitude of the voltage, ions can be injected into the trap in short bunches with the timing required for the optimal electrodynamic squeezing.

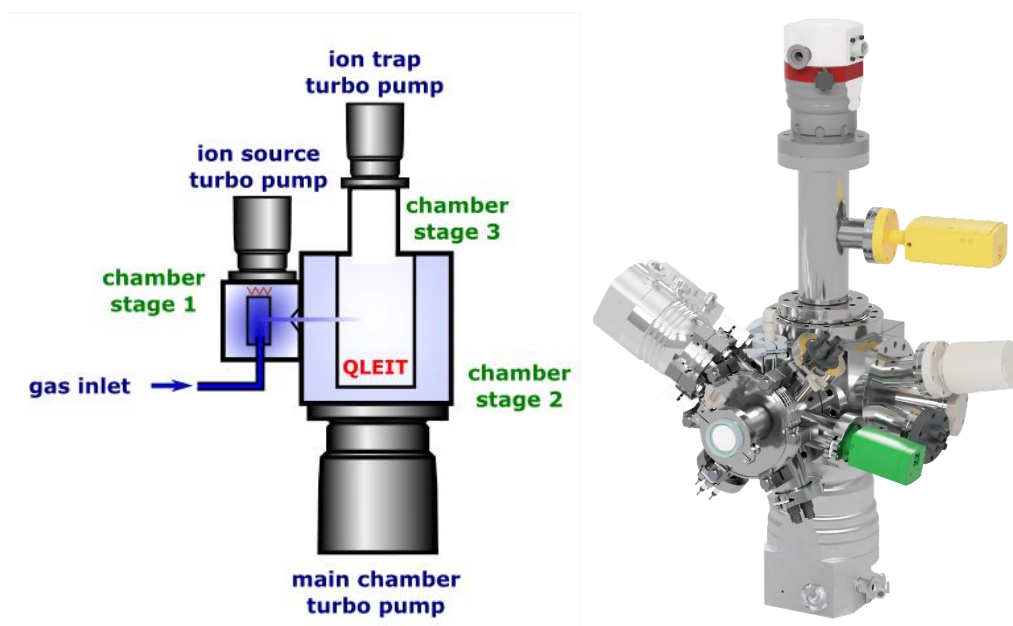


Figure C-1. Scheme of the OLYMPIA instrument: a) principal components of the vacuum system; b) arrangement of the vacuum system made of Pfeiffer Vacuum, Edwards Vacuum and Hositrad Vacuum Technologies COTS components.

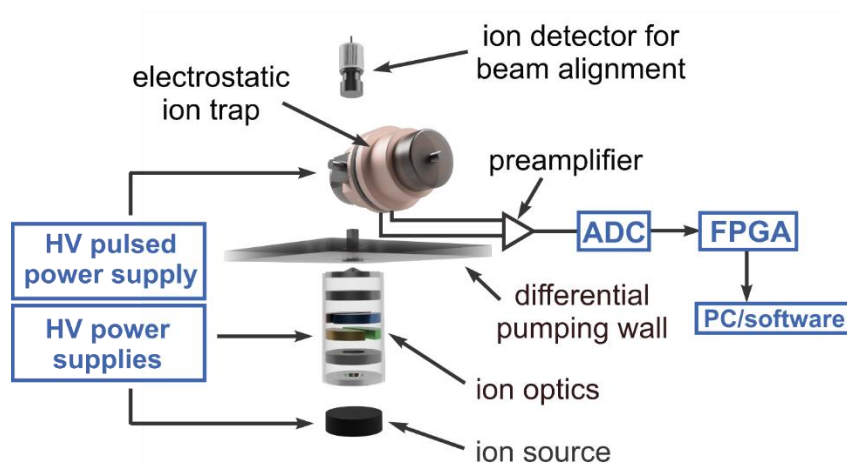


Figure C-2. Scheme of OLYMPIA setup components.

C.3.2 Ion source and vacuum system

In the current experiment, OLYMPIA setup is configured to analyze composition of gas-phase samples. The electron impact (EI) ion source produced in our laboratory consists of the ionization chamber with the gas inlet capillary, tungsten filaments and the pusher electrode, which slightly (< 10 V potential) deflects ions towards the exit orifice (Žabka, 2018). Potential of the ionization

chamber can be changed in the range of ± 1500 V compare to the ground and this voltage determines KE of ions during the injection into the trap. Energy of ionizing electrons is typically is 190 ± 10 V, that allows to observe a fragmentation pattern for complex molecules and operate at higher pressure in the ionization chamber (value estimated from the geometry of the instrument and performance of the turbopump is 10^{-3} – 10^{-1} mbar).

From the definition of the DFT, the frequency interval of spectrum (Δf) is defined by the duration of the measurement (T), $\Delta f = 1/T$. Effective time of the measurement is limited by the life-time of ion in the trap. Besides imperfections of the geometry and electric potentials of the QLEIT cell, collision with the background neutral gas may scatter ion from the trap. Dependence of the average life-time of ions inside the ion trap on the cell pressure can be estimated for given collision cross section of mono- and diatomic ions and projectile ions at KE around 1000 eV (figure C-3). Collision cross section is estimated to be in order of 10^{-15} cm² for many ions/neutrals systems, e.g. 5×10^{-16} cm² for hydrogen $H^+ + H_2$ system (Okuno, 2007), 2×10^{-15} cm² for argon (Okuno, 2007) and diatomic oxygen (Benyoucef and Yousfi, 2014) system. In the OLYMPIA instrument, effective sample acquisition time is typically limited to less than 250 ms at pressures higher than 10^{-8} mbar. After the 250 ms, signal-to-noise ratio becomes very low, so longer measurement will not contribute to the resolution improvement.

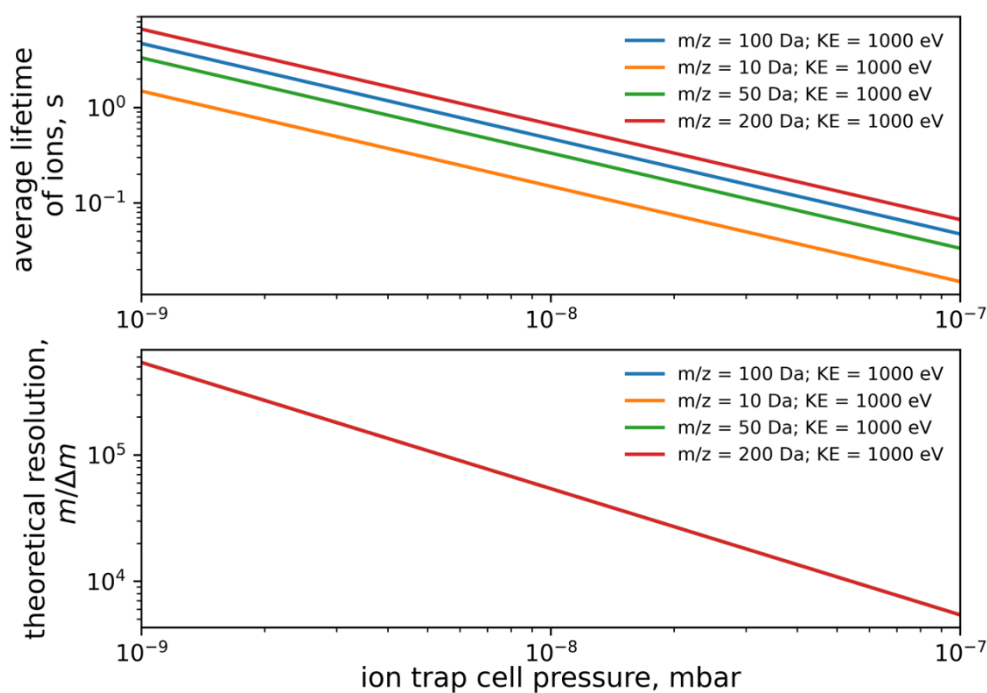


Figure C-3. Theoretical estimation of the life-time for ions in the QLEIT and theoretically achievable mass resolution at different residual gas pressure inside the trap for ions with Integral ion-molecule collision cross-section equal to 10^{-15} cm². Maximal theoretical mass resolution limited by the ion scattering processes is not mass dependent.

The vacuum system of the OLYMPIA instrument was designed to maintain pressure around the ion trap cell not higher than 4×10^{-8} mbar at operational pressure inside the ionization chamber of the ion source. Required ratio between the ionization volume and the ion trap of $10^7:1$ has been achieved with the three stage ultra-high vacuum system. The ions source, the main chamber and the internal QLEIT chamber are interfaced using differential pumping walls with apertures of diameter about 1 mm and evacuated with different turbomolecular pumps (figure C-3). The ultimate background pressure around the Orbitrap™ cell is less than 2×10^{-8} mbar during the operation of the electron impact source of ions (figure C-4).

The gas mixture preparation station is connected to the dry-scroll backing pump and ceramic technology membrane capacitance pressure gauge, which achieved nearly equal sensitivity for gases selected for the current study. The purity of the gas mixture, typically prepared at 1000 mbar, is limited by the background pressure of the system 0.8 mbar. Tolerance of the partial pressure of component gases is rated as 0.2% due to the properties of the gauge.

C.3.3 Data acquisition and processing

The RF potential induced at the external electrodes of the Orbitrap™ cell by ions oscillating in the electrostatic field of the central electrode is amplified by a recently developed non-proprietary two-stage differential amplifier. Its first stage is mounted near the ion trap inside the vacuum chamber, which is used as an electro-magnetic shielding. This mounting is also used as a preliminary vacuum compatibility tests of components proposed for the space applications. The high-pass filter circuit have been integrated into the first stage of the amplifier to suppress 50 Hz induced from the laboratory electrical installation. The output of second stage of the amplifier is connected to the 16-bit analogue-to-digital convertor. Sampling frequency values are usually selected above 20 MHz, as it is higher than the Nyquist frequency of the lightest, hydrogen, ions in the used configuration of OLYMPIA.

Computational data processing includes DFT applied using a FFTW implementation of the Cooley-Turkey Fast Fourier Transform (FFT) algorithm (Frigo and Johnson, 1998) to convert measured amplitude values to the frequency spectrum. Time domain data were pre-processed using a Hann function shaped window to minimize a spectral leakage (Harris, 1978) and zero-padding apodization to increase discrete resolution and so, frequency accuracy. The frequency (f)

spectrum is then converted to the mass (m) spectrum using the theoretical model of QLEIT-based mass analyzers (Hu *et al.*, 2005; Scigelova *et al.*, 2011):

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m/q}} \quad (\text{Eq. C-1})$$

where k is a calibration factor that characterizes the curvature of electrostatic field and q is charge of the ion. The calibration factor k is calculated for each measured data set using the measured frequency and known exact mass for the calibrant ion.

C.4 EXPERIMENTAL RESULTS

C.4.1 N₂:CO:C₂H₄ gas mixture

Laboratory measurements of mass spectra of several gas mixtures have been performed to benchmark capabilities of a newly built instrument to determine composition of gas mixtures of similar mass components. Resolution and sensitivity of the mass analyzer have been estimated. As a first test, the mass spectra of nitrogen, carbon monoxide and ethylene of same nominal molecular mass mixed in equal proportions has been measured using the OLYMPIA benchmark instrument (figure C-4). Number of ions inside the ion trap, which can be determined from the measured spectrum, depends not only on initial partial concentration of gases in the mixture. The ionization cross-section and further chemical processes inside the ion source, such as charge transfer and fragmentation make strong impact on composition of the ion bench injected into the trap.

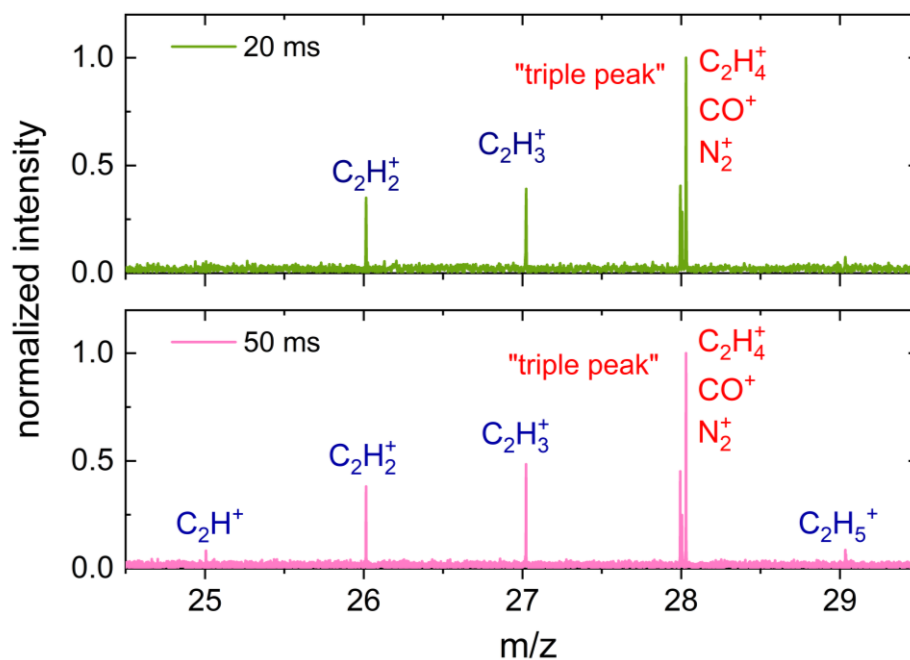


Figure C-4. Measured EI ionization mass spectrum of $N_2:CO:C_2H_4$ gas mixture with ratio 1:1:1. Ionization cell pressure is estimated as 1 mbar.

The nominal mass of N_2 , CO and C_2H_4 ions (m/z) produced in the ion source is 28. The high-resolution mass spectrometer is required to resolve these components in the spectrum and to measure their relative abundance. The latter is affected not only by initial mixture ratio, but also by ionization efficiency of each ion and also by further chemical processes in the ion source. According to the binary-encounter Bethe (BEB) model (Hwang *et al.*, 1996) electron impact ionization cross section characterizing ionization probability of polyatomic C_2H_4 neutrals ($4.0 \text{ \AA}^2$) at 190 eV electron energy exceed that for diatomic CO and N_2 ($2.3 \text{ \AA}^2$) almost twice (NIST Standard Reference Database 107 data). Thus, $C_2H_4^+$ are the most abundant ions for equal neutral fraction mixture. Also, after the ionization at low vacuum conditions of the ion source (pressure about 1 mbar inside the ionization chamber), charge transfer reactions will occur. Cations with lower enthalpy of formation $\Delta_f H^{298}$ (CO – 1241 kJ/mol, C_2H_4 – 1067 kJ/mol, N_2 – 1503 kJ/mol) (Cox *et al.*, 1989; Erman *et al.*, 1993; Trickl *et al.*, 1989) will be produced more effectively. So, relative ion current from the ions source depends not only the mixture fraction of neutral gases, but also on properties of the molecules and conditions in the ion source. Combination of ionization processes and further chemical reactions makes $C_2H_4^+$ ions more and CO^+ ions less abundant for the equal concentration of neutrals (figure C-5). Calibration measurements at relevant conditions are required to quantitative characterization of *in-situ* sampled gas mixtures.

According to the FFT theory, longer measurement duration provides higher mass resolution values. Mass resolution about 40 000 at mass 28 has been achieved for the effective

sampling time <250 ms (figure C-5). This value is in agreement with the theoretically achievable resolution for FFT of 250 ms signal $\approx 40\,000$ if we expect to have at least 3 points per mass peak to make FWHM value measurable (figure C-2). Signal duration of about 250 ms is defined by the pressure inside the ion trap about 10^{-8} mbar. Longer acquisition reduces the total amplitude of the effective signal and so, signal-to-noise ratio and dynamic range of spectra. Sampling time longer than lifetime of ions inside the ion trap is not efficient as it decreases signal-to-noise ratio and increases computational complexity of signal processing. Also, the relative abundance of ions in the trap may vary over time due to the different cross sections of ion/neutral interactions (which is dominantly defined by their chemical structure for 1 keV energy range). Moreover, spatial distribution of the ion bunch inside the ion trap may change over the time due to electrical and mechanical imperfections of the trap and also due ion injection method. In case use of the continuous EI ion source without the C-trap interface module, parameters of the injected ion bunch are less defined than for CosmOrbitrap or commercial Orbitrap instrument. This effect may decrease precision of measurement of gas mixture ratio for long time samples required for high-resolution measurements.

Mass spectra for 20 ms - 500 ms long samples has been measured to estimate maximal reasonable duration of the acquisition for the current instrument. A high-resolution mode and also low-resolution (abundance measurement) modes are required to analyze composition of complex mixtures. Acquisition time longer than 250 ms is not efficient for the current configuration of the mass spectrometer. It will be higher than average life-time of ions in the trap, so signal intensity will decrease without gain in the resolution. Combination of the increasing of resolution and decreasing of the measured abundance accuracy was be observed for mass spectra of the $\text{N}_2:\text{CO}:\text{C}_2\text{H}_4$ gas mixture measured with 20 ms, 50 ms and 250 ms acquisition time lengths (figure C-6). Ion abundance ratio changes for different sample duration, while FWHM of peaks becomes obviously narrower.

Selection of optimal signal duration is crucial not only for adjustment of balance between the accuracy of ion abundance measurement and mass resolution. Data transfer and FFT computation tasks can be challenging for compact mass analyzers or space missions to higher Earth orbits or outer planets of the Solar System. For this reason, data volume which is a function of sample timing, frequency and bit-depth should be notoriously managed. Data volume should not exceed technically achievable performance of actual mass analyzer device.

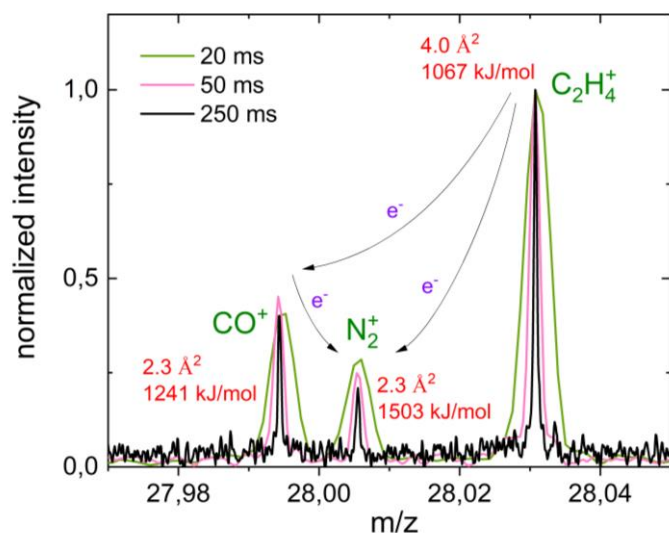


Figure C-5. Mass spectra of the $N_2/CO/C_2H_4$ triplet peak measured with varied acquisition time.

Effect of sampling time duration and sensitivity of the instrument has been studied for the two-component mixture of CO and N_2 diatomic gases of similar cross-section. Due to the same number of atoms of similar masses, the life-time of ion inside the quadro-logarithmic trap is expected to be also similar. Relative abundance of gases was measured with mass resolution sufficient to identify ions of same molecular mass. Traces of carbon monoxide gas was found detectable in mixtures with relative abundance less than 2% (figure C-7). Moreover, there is observed effect of “overestimation” of the mixture ratio for less abundant ions. Ratio of CO and N_2 gases was measured in several mixtures with known composition (figure C-8). Measured CO to N_2 ratio is higher than that in the prepared mixture for low CO concentration.

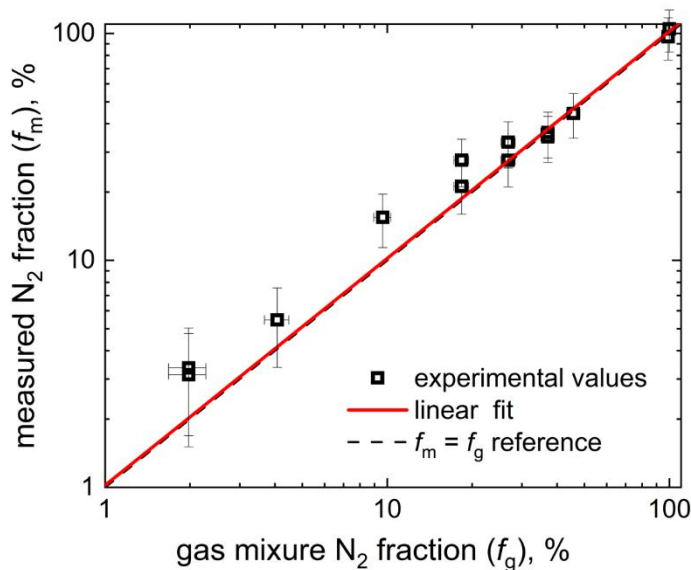


Figure C-6. Measured mass spectra of the 2% solution of carbon monoxide in the nitrogen gas.

C.4.2 Krypton gas

Despite mixtures of ethylene have a component rich mass spectrum, abundance of different ions depends on further chemical processes in the ion source and so, such factors as gas pressure in the ion source and kinetic energy of interaction ions. For that reason, C_2H_4 is not the most efficient benchmark gas to determine accuracy of measurement of the relative ion abundance for certain instrument.

A polyisotopic krypton gas relevant for the chemistry of the Solar system bodies with well documented isotopic ratio has been chosen as a calibrant in this experiment. Krypton gas is also important for the Solar system chemical model, since it has been detected in coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko comet from the ROSINA spectrometer data (Rubin *et al.*, 2018) and for the cosmic rays exposure dating (Marti, 1982). The krypton gas container can be also proposed to be used as an on-board calibrant for future space probes. Accuracy of the isotopic ratio measurement of OLYMPIA prototype is limited by the number of ions typically confined in the Orbitrap cell. Using the count numbers value measured with the charged particle detector (DeTech 2700) placed after the QLEIT, have been estimated that number of trapped ions usually do not exceed few thousands. Accuracy of measurement can be increased by averaging of several consequently measured spectra. The Monte-Carlo simulation of the Kr isotopes distribution for finite set of ions is made using NIST data of isotopic composition of atoms (Berglund and Wieser, 2009). Theoretical error bars of more abundant Kr^{84} and Kr^{86} is order of magnitude of several percent of the peak height for total number of ions equal to 5000. The accuracy of the isotopic ratio measurement can be lower for the laboratory experiments due to the imperfections of the ion optics calibration, finite injection time and RF background of ions (figure C-7).

Deviation of the experimental values of isotopic distribution from the normal isotopic composition of Kr is higher than standard deviation of measurements. The lower-than-expected amplitude has been observed in the OLYMPIA data for the most abundant ions (figure C-8). This deviation is a result of different life-time of ion in the ion trap and ion injection method of used in the current OLYMPIA configuration, which defines spatial distribution of the ion bunch and so, amplitude of the measured signal.

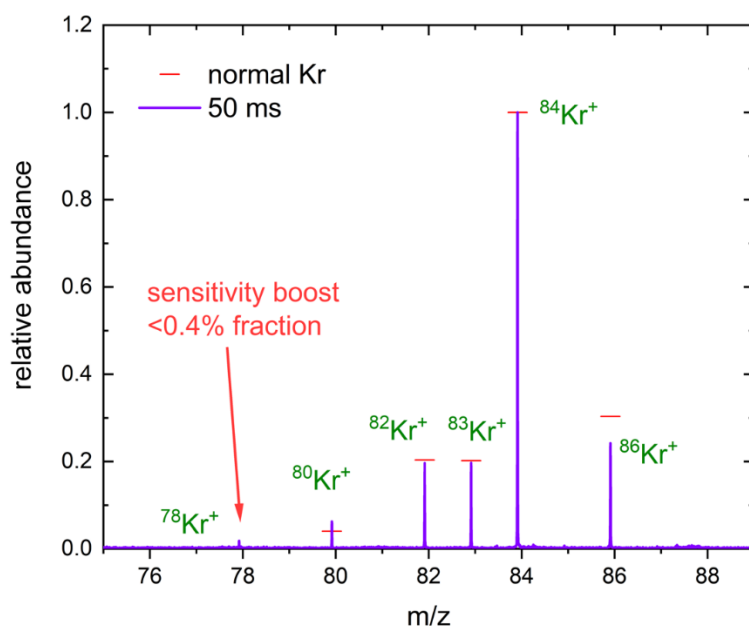


Figure C-7. Measured spectra of the krypton gas is compared to the NIST database isotopic composition. Deviation of measured amplitudes from the NIST database values indicated upper left to each peak. Acquisition time 40 ms. Data is averaged over 32 measurements. Statistical error of the ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr peaks amplitude is 9 - 11%.

C.5 DISCUSSION

Mass spectra of the $\text{N}_2/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$ mixture measured with OLYMPIA provides sufficient calibration data on the composition of the mixture, which make this device efficient to study component-rich gas mixtures relevant to atmospheres of the Solar system bodies (e.g. Titan) including the Earth. Krypton isotopic measurement have been provided to estimate accuracy of measurements excluding contribution of chemical processes. To obtain reasonable quantitative precision of the measured composition mixture, it is required to accumulate statistic over 30 spectra of same gas sample.

Amplitude of ion peaks in measured spectra depends on properties of studied ions, e.g. ion with larger cross section scatter faster on molecules of residual gas. Also, accuracy of the amplitude measurements depends on factors specific for no C-trap configuration of the Orbitrap-based instruments.

Certain oversensitivity of the instrument to the less abundant ions have been observed. This effect can be used to detect components of the mixture with the volume ratio less than 1%. Typically, sampling time significantly shorter than average life-time of ions in the trap should be used improve accuracy of the quantitative characterization of mixture. Longer acquisition time

will increase mass resolution, but leads to the oversensitivity for less abundant ions. This sensitivity boost and instability of the measured relative abundance of ions over the sample duration most probably is related to the cloud geometry and kinetic energy distribution of the ion bunch injected into the Orbitrap without the C-trap module. Ion cloud density and so, voltage measured at the ion trap output is expected to be unstable due to inaccurate determination of the kinetic energy and ion injection time. Inaccuracy of the isotopic ratio measurement may exceed standard deviation of measurements. While this effect is considered as the main trade-off of no C-trap configuration of the spectrometer, it allows to measure trace amount of ions, with fraction lower than signal-to-noise ratio (SNR) of the instrument. Krypton isotope (^{78}Kr) with abundance less than 0.6% is clearly recognizable in spectrum with SNR less than 250.

Mass resolution achieved with current configuration of the OLYMPIA instrument is about 40 000 at mass 28. The ion loss process in collisions with the neutral gas penetrated from the EI ion source limits the efficient sample acquisition time to 250 ms and consequently maximal resolution of the instrument.

Performed experiment justifies technical feasibility to use no C-trap configuration of Orbitrap-based mass spectrometers with continuous and pulsed ion sources for applications with mass resolution requirements about 40 000 at mass 28. This configuration of the device will reduce mechanical, high-voltage control and timing modules complexity while supports reasonable analysis performance and mass resolution exceeding that of previous space missions for about one order of magnitude. Data acquisition system with 10 - 20 MHz sampling rate and 200 - 300 ms duration is sufficient for current configuration of the mass analyzer and can be used as the reference for the future space mission planning.

C.6 ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge support from LE STUDIUM Le Smart Loire Valley Programme/ European Union Horizon 2020 research innovation programme under the Marie Skłodowska Curie grant agreement # 665790 and the CNES Research and Technology program. This work was also supported by the Czech Science Foundation (grant No. 21-11931J).

C.7 REFERENCES

- Balsiger, H., Altwegg, K., Bochsler, P., Eberhardt, P., Fischer, J., Graf, S., Jäckel, A., Kopp, E., Langer, U., Mildner, M., Müller, J., Riesen, T., Rubin, M., Scherer, S., Wurz, P., Wüthrich, S., Arijs, E., Delanoye, S., Keyser, J. De, Neefs, E., Nevejans, D., Rème, H., Aoustin, C., Mazelle, C., Médale, J.-L., Sauvaud, J.A., Berthelier, J.-J., Bertaux, J.-L., Duvet, L., Illiano, J.-M., Fuselier, S.A., Ghielmetti, A.G., Magoncelli, T., Shelley, E.G., Korth, A., Heerlein, K., Lauche, H., Livi, S., Loose, A., Mall, U., Wilken, B., Gliem, F., Fiethe, B., Gombosi, T.I., Block, B., Carignan, G.R., Fisk, L.A., Waite, J.H., Young, D.T., Wollnik, H., 2007. Rosina – Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis. *Space Sci. Rev.* 128, 745–801. <https://doi.org/10.1007/s11214-006-8335-3>
- Benyoucef, D., Yousfi, M., 2014. Ar⁺/Ar, O₂⁺/O₂ and N₂⁺/N₂ Elastic Momentum Collision Cross Sections: Calculation and Validation Using the Semi-Classical Model. *Plasma Sci. Technol.* 16, 588–592. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/16/6/09>
- Berglund, M., Wieser, M.E., 2009. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 83, 397–410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-06-02>
- Briois, C., Thissen, R., Thirkell, L., Aradj, K., Bouabdellah, A., Boukrara, A., Carrasco, N., Chalumeau, G., Chapelon, O., Colin, F., Coll, P., Cottin, H., Engrand, C., Grand, N., Lebreton, J.-P., Orthous-Daunay, F.-R., Pennanech, C., Szopa, C., Vuitton, V., Zapf, P., Makarov, A., 2016. Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype. *Planet. Space Sci.* 131, 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.06.012>
- Brockwell, T.G., Meech, K.J., Pickens, K., Waite, J.H., Miller, G., Roberts, J., Lunine, J.I., Wilson, P., 2016. The mass spectrometer for planetary exploration (MASPEX), in: 2016 IEEE Aerospace Conference. pp. 1–17. <https://doi.org/10.1109/AERO.2016.7500777>
- Chai, W., Piskarev, V., Lawson, A.M., 2001. Negative-Ion Electrospray Mass Spectrometry of Neutral Underivatized Oligosaccharides. *Anal. Chem.* 73, 651–657. <https://doi.org/10.1021/ac0010126>
- Cox, J.D., Wagman, D.D., Medvedev, V.A., 1989. CODATA key values for thermodynamics, CODATA series on thermodynamic properties. Hemisphere Pub. Corp.
- De Keyser, J., Dhooghe, F., Gibbons, A., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Briois, C., Calmonte, U., Cessateur, G., Equeter, E., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gombosi, T.I., Gunell, H., Hässig, M., Le Roy, L., Maggiolo, R., Neefs, E., Rubin, M., Sémon, T., 2015. Correcting peak deformation in Rosetta's ROSINA/DFMS mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.* 393, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.10.010>
- Eliuk, S., Makarov, A., 2015. Evolution of Orbitrap Mass Spectrometry Instrumentation. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 8, 61–80. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071114-040325>
- Erman, P., Karawajczyk, A., Rachlew-Källne, E., Strömholm, C., Larsson, J., Persson, A., Zerne, R., 1993. Direct determination of the ionization potential of CO by resonantly enhanced multiphoton ionization mass spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 215, 173–178. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)89283-N](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89283-N)
- Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Altwegg, K., Baklouti, D., Briois, C., Colangeli, L., Engrand, C., Fischer, H., Glasmachers, A., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Koch, A., Krüger, H., Langevin, Y., Lehto, H., Lehto, K., Le Roy, L., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Paquette, J., Raulin, F., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Siljeström, S., Steiger, W., Stenzel, O., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Varmuza, K., Wanczek, K.-P., Zaprudin, B., Kissel, J., Hilchenbach, M., 2016. High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature* 538, 72–74. <https://doi.org/10.1038/nature19320>

- Frigo, M., Johnson, S.G., 1998. FFTW: an adaptive software architecture for the FFT, in: Proceedings of the 1998 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, ICASSP '98 (Cat. No.98CH36181). pp. 1381–1384 vol.3. <https://doi.org/10.1109/ICASSP.1998.681704>
- Goodacre, R., Shann, B., Gilbert, R.J., Timmins, É.M., McGovern, A.C., Alsberg, B.K., Kell, D.B., Logan, N.A., 2000. Detection of the Dipicolinic Acid Biomarker in *Bacillus* Spores Using Curie-Point Pyrolysis Mass Spectrometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.* 72, 119–127. <https://doi.org/10.1021/ac990661i>
- Grady, M., Wright, I., Engrand, C., Siljeström, S., 2018. The Rosetta Mission and the Chemistry of Organic Species in Comet 67P/Churyumov_Gerasimenko. *Elements* 14, 95–100.
- Hardman, M., Makarov, A.A., 2003. Interfacing the Orbitrap Mass Analyzer to an Electrospray Ion Source. *Anal. Chem.* 75, 1699–1705. <https://doi.org/10.1021/ac0258047>
- Harris, F.J., 1978. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform. *Proc. IEEE* 66, 51–83. <https://doi.org/10.1109/PROC.1978.10837>
- Hu, Q., Noll, R.J., Li, H., Makarov, A., Hardman, M., Graham Cooks, R., 2005. The Orbitrap: a new mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.* 40, 430–443. <https://doi.org/10.1002/jms.856>
- Hwang, W., Kim, Y. -K., Rudd, M.E., 1996. New model for electron-impact ionization cross sections of molecules. *J. Chem. Phys.* 104, 2956–2966. <https://doi.org/10.1063/1.471116>
- Israël, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Brun, J.-F., Chassefière, E., Coll, P., Condé, E., Coscia, D., Hauchecorne, A., Millian, P., Nguyen, M.-J., Owen, T., Riedler, W., Samuelson, R.E., Siguier, J.-M., Steller, M., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., 2005. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature* 438, 796.
- Klenner, F., Postberg, F., Hillier, J., Khawaja, N., Reviol, R., Srama, R., Abel, B., Stolz, F., Kempf, S., 2019. Analogue spectra for impact ionization mass spectra of water ice grains obtained at different impact speeds in space. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 33, 1751–1760. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/rcm.8518>
- Lebreton, J.-P., Coustenis, A., Lunine, J., Raulin, F., Owen, T., Strobel, D., 2009. Results from the Huygens probe on Titan. *Astron. Astrophys. Rev.* 17, 149–179. <https://doi.org/10.1007/s00159-009-0021-5>
- Makarov, A., 2000. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Anal. Chem.* 72, 1156–1162. <https://doi.org/10.1021/ac991131p>
- Makarov, A., Denisov, E., Lange, O., Horning, S., 2006. Dynamic range of mass accuracy in LTQ orbitrap hybrid mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17, 977–982. <https://doi.org/10.1021/jasms.8b02700>
- Makarov, A., Scigelova, M., 2010. Coupling liquid chromatography to Orbitrap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1217, 3938–3945. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.022>
- Marti, K., 1982. Krypton-81—Krypton Dating by Mass Spectrometry, in: *Nuclear and Chemical Dating Techniques*, ACS Symposium Series. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 129–137 SE–7. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-1982-0176.ch007>
- Miller, J.M., 2009. Chromatography. *Digit. Encycl. Appl. Phys., Major Reference Works*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/3527600434.eap064.pub2>
- Niemann, H.B., Atreya, S.K., Demick, J.E., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Kasprzak, W.T., Lunine, J.I., Owen, T.C., Raulin, F., 2010. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface

volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *J. Geophys. Res. Planets* 115. <https://doi.org/10.1029/2010JE003659>

Okuno, K., 2007. Low energy cross section data for ion-molecule reactions in hydrogen systems and for charge transfer of multiply charged ions with atoms and molecules. Japan.

Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Kopp, E., Korth, A., Laufer, D., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2018. Krypton isotopes and noble gas abundances in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Sci. Adv.* 4, eaar6297. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar6297>

Schuhmann, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., De Keyser, J., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hänni, N., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Wampfler, S.F., 2019. CHO-Bearing Molecules in Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *ACS Earth Sp. Chem.* 3, 1854–1861. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00094>

Scigelova, M., Hornshaw, M., Giannakopoulos, A., Makarov, A., 2011. Fourier Transform Mass Spectrometry. *Mol. & Cell. Proteomics* 10, M111.009431. <https://doi.org/10.1074/mcp.M111.009431>

Serigano, J., Hörst, S.M., He, C., Gautier, T., Yelle, R. V., Koskinen, T.T., Trainer, M.G., 2020. Compositional Measurements of Saturn's Upper Atmosphere and Rings from Cassini INMS. *J. Geophys. Res. Planets* 125, e2020JE006427. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2020JE006427>

Taylor, M.G.G.T., Altobelli, N., Buratti, B.J., Choukroun, M., 2017. The Rosetta mission orbiter science overview: the comet phase. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 375, 20160262. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0262>

Trickl, T., Cromwell, E.F., Lee, Y.T., Kung, A.H., 1989. State-selective ionization of nitrogen in the $X\,2\Sigma^+g\,v+=0$ and $v+=1$ states by two-color (1+1) photon excitation near threshold. *J. Chem. Phys.* 91, 6006–6012. <https://doi.org/10.1063/1.457417>

Vuitton, V., Lavvas, P., Yelle, R. V., Galand, M., Wellbrock, A., Lewis, G.R., Coates, A.J., Wahlund, J.-E., 2009. Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere. *Planet. Space Sci.* 57, 1558–1572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.04.004>

Žabka, J., 2018. OLYMPIA – a versatile CosmOrbitrap-based laboratory instrument, in: *Advances in Space Mass Spectrometry for the Search of Extraterrestrial Signs of Life*. Le Studium Loire Valley Institute for Advanced Studies.

Barnabé Cherville

Optimisation de développements de spectrométrie de masse Orbitrap™ pour l'analyse de la matière simulant celle de mondes océans

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse chimique très régulièrement utilisée dans les missions d'exploration *in situ* du Système Solaire. Elle a notamment été centrale pour la caractérisation des lunes de glace de Saturne comme Titan et Encelade lors de la mission NASA-ESA/Cassini Huygens. L'exploration des mondes océans auxquels ces deux lunes appartiennent est considérée comme prioritaire par les agences spatiales en raison de leur potentielle habitabilité. Dans les prochaines années, la mission NASA/Dragonfly sondera la complexité chimique de différents sites sur Titan grâce à un aérobot et la lune jovienne Europe sera explorée par la mission NASA/Europa Clipper. De part de ses caractéristiques uniques, notamment ses panaches de gaz et de particules de glace, Encelade est l'une des prochaines cibles privilégiées des agences spatiales pour la recherche de biosignatures. Intégrer alors des instruments de spectrométrie de masse haute résolution à ces missions à venir permettrait d'en accroître le retour scientifique. Mes travaux de thèse s'articulent autour de ce besoin en décrivant deux instruments haute résolution utilisant la technologie Orbitrap™, et ainsi que leur développement.

Le CosmOrbitrap est un analyseur en masse développé pour des applications spatiales à partir de la technologie Orbitrap™. Au laboratoire, l'instrument de test du prototype CosmOrbitrap, appelé Lab-CosmOrbitrap, comprend l'analyseur en masse, une optique ionique et une source d'ionisation par laser. Différentes modifications du CosmOrbitrap ont été effectuées pour progresser vers sa spatialisation. Les différentes études présentées permettent de définir les performances analytiques du Lab-CosmOrbitrap pour l'analyse des ions négatifs ainsi que l'influence de deux modifications de la cellule d'analyse sur ses performances. OLYMPIA, quant à lui, est un instrument construit avec des modules commerciaux conçu pour être couplé à une source d'ions appelée LILBID, qui permet de simuler des impacts hypervéloces de grains de glace ayant lieu dans les spectromètres de masse spatiaux de type collecteurs de poussière. Le développement de l'instrument LILBID-OLYMPIA est crucial, notamment pour l'élaboration de bibliothèques de spectres de masse aidant à l'interprétation des futures données issues de l'instrument SUDA, sélectionné pour la mission NASA/Europa Clipper. De tels développements permettront à terme de proposer la nouvelle génération de spectromètres de masse haute résolution spatialisés pour les futures missions, et de faire de grandes avancées dans l'étude des mondes océans et des potentielles biosignatures dans le Système Solaire.

Mots clés : CosmOrbitrap, spectrométrie de masse haute résolution, développement instrumental, exploration spatiale *in situ*

Optimization of Orbitrap™ mass spectrometry developments for the analysis of matter simulating ocean worlds

Mass spectrometry is a chemical analysis technique regularly used in exploration missions of the Solar System. It has been central to the characterization of Saturn's icy moons like Titan and Enceladus during the NASA-ESA/Cassini Huygens mission. The exploration of the ocean worlds to which these two moons belong is considered a priority by space agencies because of their potential habitability. In the next few years, the NASA/Dragonfly mission will investigate the chemical complexity of different sites on Titan with a rotorcraft and the Jovian moon Europa will be explored by the NASA/Europa Clipper mission. Due to its unique features, including gas and ice particle plumes, Enceladus is one of the next targets of space agencies for biosignature search. Integrating then high-resolution mass spectrometry instruments to these upcoming missions would increase the scientific return. My thesis work focuses on this need by describing two high resolution instruments using Orbitrap™ technology, and their development.

The CosmOrbitrap is a mass analyzer developed for space applications based on the Orbitrap™ technology. In the laboratory, the test instrument of the CosmOrbitrap prototype, called Lab-CosmOrbitrap, includes the mass analyzer, an ion optics and a laser ionization source. Different modifications of the CosmOrbitrap have been performed to progress towards its spatialization. The different studies presented allow to define the analytical performances of the Lab-CosmOrbitrap for the analysis of negative ions as well as the influence of two modifications of the analysis cell on its performances. OLYMPIA is an instrument build with commercial modules designed to be coupled to an ion source called LILBID, which allows to simulate hypervelocity impacts of ice grains in dust collector type of space mass spectrometers. The development of the LILBID-OLYMPIA instrument is crucial, in particular for the elaboration of mass spectra libraries helping the interpretation of future data from instruments such as SUDA, selected for the NASA/Europa Clipper mission. Such developments will eventually allow to propose the new generation of spatialized high-resolution mass spectrometers for future missions, and to make great advances in the study of ocean worlds and potential biosignatures in the Solar System.

Keywords: CosmOrbitrap, high resolution mass spectrometry, instrumental development, *in situ* space exploration



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

3A, avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans

