

Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS : Application à la résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques

Alexandre Quemet

▶ **To cite this version:**

Alexandre Quemet. Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS : Application à la résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques. Chimie analytique. Université d'Evry Val d'Essonne, 2012. Français. NNT : . tel-03470740

HAL Id: tel-03470740
https://cea.hal.science/tel-03470740

Submitted on 8 Dec 2021

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

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

UNIVERSITÉ EVRY VAL D'ESSONNE

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

Laboratoire LAMBE – Equipe de recherche UMR 8587

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le lundi 1er octobre 2012

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université d'Evry Val d'Essonne

Spécialité : Chimie théorique et analytique

par :

Alexandre QUEMET

Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS : Application à la résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques

COMPOSITION DU JURY

Directeur de thèse : Dr. René Brennetot, CEA, *Centre de Saclay*, DEN/DPC/ SEARS/LASE

Directeur de thèse : Pr. Marie-Pierre Gaigeot, LAMBE *Université d'Evry Val d'Essonne*

Rapporteur : Dr. Hugues Preud'homme, LCABIE *Université de Pau et des Pays de l'Adour*

Président : Pr. Jeanine Tortajada, LAMBE *Université d'Evry Val d'Essonne*

Encadrant : Dr. Pierre Vitorge, CEA, *Centre de Saclay*, DEN/DPC/SECR/LRMO

Rapporteur : Pr. Manuel Yáñez, Département de chimie *Université de Madrid*

Membre invité : Pr. Diethard Bohme, Ion Chemistry Laboratory, *Université de York*

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Elémentaires (LANIE) puis au Laboratoire d'Analyse et Soutien aux Exploitants (LASE) du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay. Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées, qui m'ont aidées et soutenues.

Mes remerciements vont particulièrement à Mr. René Brennetot pour sa confiance lors de mon arrivé. En tant qu'encadrant CEA, il a pleinement contribué à la réussite de cette thèse en me dispensant des connaissances théoriques et pratiques.

Je tiens également à remercier Mr. Pierre Vitorge du Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) pour l'apprentissage des calculs de chimie quantique, les nombreuses discussions et relecture de publications.

Je tiens par ailleurs à remercier Mme Marie Pierre Gaigeot pour avoir accepté de diriger cette thèse.

Merci également à Thierry Advocat, chef du Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR) jusqu'en 2011 puis à Eric Verdeau qui a pris la suite, ainsi qu'à Gilles Moutiers, chef du Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), et enfin à Florence Goutelard, chef du LANIE puis du LASE, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie Mme Jeanine Tortajada, Directrice de l'UMR 8587 Analyse et Environnement, pour avoir présidé ce jury de thèse, ainsi qu'à Mr. Hugues Preud'homme du Laboratoire de Chimie Analytique Bio-inorganique et Environnement (LCABIE) et à Mr. Manuel Yanez de l'université de Madrid pour avoir jugé cette thèse comme rapporteurs.

Je souhaite vivement remercier Clarisse Mariet pour les discussions scientifiques et son aide sur l'ICP-MS haute résolution, Pascal Fichet pour la confiance qu'il m'a donné lors des expériences sur l'ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC e, Ivan Laszak pour son soutien en anglais, et Riccardo Spezia et Jean Yves Salpin pour les discussions de chimie quantique.

Je veux également remercier Sébastien Sannac, de la société Agilent Technologies, et Bertrand Humbert, de la société Thermo Fisher Scientific, pour les informations qu'ils m'ont fournies et pour leurs aides à résoudre les différents problèmes instrumentaux.

Je souhaite également remercier Loic Hamon pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner à l'Université d'Evry.

Je tiens à remercier toutes les personnes rencontrées dans les différents laboratoires pour leur bonne humeur et leur aide : Vincent Dauvois, Michel Tabarant, Céline Caussignac, Denis Doizi, Geneviève Perin et Benoît Dangelzer du bâtiment 391, Christèle Colin, Michèle Coppo, Céline Cruchet, Laurence De Maquille, Jean-Pierre Degros, Celine Gautier, Thomas Grangeon,

Elodie Laporte, Ginette Merchiers, Pascale Perret, Julien Roger, Olivier Geneve et Laetitia Renaudin du bâtiment 459, ainsi que Yannick Jeanvoine et Ketty Fixot de l'université d'Evry.

Je souhaite également vivement remercier mes collègues du pigeonnier, en particulier Antho, Gwen et Alkis, ainsi que ceux d'Evry, Fausto et Vasileios.

Je pense également très fort à mes amis : ma collègue du mardi Caro, Matthieu Crachouille et Aurélie, Guiz, Laurène, Emilie, Robert Emmiyan. Merci au LLP, qui grâce à son émission de radio le soir a fait de l'étude par chimie quantique une réussite. Comment ne pas remercier également Jéremy pour les séances de sport, les après midi rugby sur Paris, la découverte du crossfit, les sorties du samedi soir sur Paris, les barbecues, le rosé du Quercy, … Merci !

Enfin, j'exprime toute mon affection à ma famille, ma maman, ma sœur pour son soutien et sa présence lors de mon congrès à Toronto, ainsi qu'à Tania pour avoir été là aux moments importants.

Résumé

La Spectrométrie de Masse par Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) s'est imposée comme technique d'analyse inorganique, de par sa souplesse d'utilisation, sa sensibilité et sa reproductibilité. L'analyse élémentaire et isotopique des combustibles nucléaires irradiés et de cibles de transmutation, doit faire face à un spectre de masse riche, dû à la présence de nombreux radionucléides. La technique ICP-MS ne peut toutefois pas différencier les ions de même masse ce qui induit des interférences isobariques et poly-atomiques quand les ions de même masse sont des espèces chimiques différentes. La majorité des ICP-MS de nouvelles générations sont équipés d'un dispositif de cellule de collision-réaction permettant la résolution *in situ* de telles interférences. Ce dispositif est un multipôle (quadripôle, hexapôle ou octopôle) rempli de gaz dont les molécules percutent les ions formés dans le plasma puis éventuellement réagissent. La résolution des interférences est alors basée sur la différence de réactivité chimique qui peut exister entre l'ion d'intérêt et son interférant, vis-à-vis d'un gaz de réaction donné : le choix du gaz est essentiel. Une meilleure compréhension des réactions « ions – gaz » pourrait ainsi aider à choisir le gaz réactif.

Trois ICP-MS, avec différentes géométries de cellule de collision-réaction, ont été utilisés pour cette étude : Perkin Elmer Elan DRC e (quadripôle), Thermo Fischer X serie II (hexapôle) et Agilent Technologies 7700x (octopôle). L'influence de la géométrie de la cellule sur différents paramètres expérimentaux et sur la résolution de l'interférence poly-atomique $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ a été déterminée afin de mesurer le fer à l'état de trace ou d'ultra-trace. Cette étude préliminaire a ensuite été appliquée pour mesurer le fer en tant qu'impureté dans l'oxyde d'uranium, puis valider la méthode à l'aide d'un matériau de référence.

La réactivité de métaux de transition (Zr, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn), de lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb) et d'actinides (U, Np, Pu, Am et Cm), éléments d'intérêts dans le domaine du nucléaire, a été testée vis-à-vis de nombreux gaz (O_2, CO, CO_2, N_2O, NO, CH_4, C_2H_4, C_3H_8, NH_3, CH_3Cl et COS). Parmi ces gaz, l'ammoniac est un gaz sélectif de lanthanides entre eux et aussi d'actinides. L'étude théorique, menée par des calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) et *ab initio* (MP2 et CCSD(T)) a permis de reproduire la différence de réactivité de quatre cations lanthanide (La^{+}, Sm^{+}, Eu^{+} et Gd^{+}). Les chemins de réactions, les profils d'énergie potentielle, les orbitales moléculaires et l'influence de la configuration électronique le long du chemin de réaction ont permis de proposer une explication de la différence de réactivité observée. Quelques résultats expérimentaux et calculs de chimie quantique indiquent comment étendre ces explications aux actinides.

Mots clés : ICP-MS, Cellule de collision-réaction, Réactivité en phase gazeuse, Chimie quantique, Lanthanide

Abstract

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) emerged as the most essential technique in inorganic analytical chemistry thanks to its numerous assets, particularly its flexibility, its sensitivity and its reproducibility. As part of the elementary and isotopic analysis of irradiated fuel and transmutation target, the analyst is faced with a complex mass spectrum, due to the presence of many radionuclides. ICP-MS can not differentiate ions with the same mass, which induces isobaric and polyatomic interferences when the ions at the same mass are different chemical species. Last generations of ICP-MS have introduced collision reaction cells. It can in situ reduce these isobaric or polyatomic interferences. The cell is a multipol (quadrupole, hexapole or octopole) device filled with a collision and/or reaction gas. The gas molecules collide or possibly react with the ion beam, which eliminates or reduces interferences. Such resolution of interferences is based on the difference of chemical behaviours between the analyte and the interfering species: the choice of the gas is crucial. A better understanding of the "ion – gaz" reaction should help choosing the reacting gases.

Three ICP-MS, with the different cell geometries, were used for this study: Perkin Elmer Elan DRC e (quadrupole), Thermo Fischer X serie II (hexapole) and Agilent Technologies 7700x (octopole). The effects of the cell geometry on different experimental parameters and on the resolution of the $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ polyatomic interferences were examined to measure iron at trace or ultra-trace level. This preliminary study was applied to measure iron as impurities in uranium oxide, the method was then validated with a Certified Reference Material.

The reactivities of transition metals (Zr, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn), lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) and actinides (U, Np, Pu, Am and Cm), elements of interest in the nuclear field, are studied with numerous gases (O_2, CO, CO_2, N_2O, NO, CH_4, C_2H_4, C_3H_8, NH_3, CH_3Cl and COS). Among these gases, ammonia appears to be a selective gas for lanthanides and actinides. DFT (Density Functional Theory) and ab initio calculations (MP2 and CCSD(T)) were able to reproduce the reactivity differences among lanthanide cations (La^{+}, Sm^{+}, Eu^{+} and Gd^{+}). Reaction paths, potential energy surfaces, molecular orbitals and the influence of the electronic configuration along the reaction path are used to propose an explanation for the observed differences in the chemical behaviours. A few experimental results and quantum calculations indicate how to extend these explanations to actinides.

Keywords: ICP-MS, Collision reaction cell, Gas phase reaction, Quantum chemistry, Lanthanides, Actinides

Sommaire

REMERCIEMENTS **3**

RESUME **5**

ABSTRACT **7**

LISTE DES TABLEAUX **13**

LISTE DES FIGURES **17**

INTRODUCTION **23**

THEORIE ET METHODES **27**

1 TECHNIQUES DE SPECTROMETRIE DE MASSE **29**

1.1 L'ICP-MS quadripolaire **29**
1.1.1 Introduction de l'échantillon 29
1.1.2 Génération des ions 30
1.1.3 L'interface et l'optique ionique 31
1.1.4 Le filtre de masse et la détection des ions 32

1.2 Les interférences en ICP-MS **33**
1.2.1 Les interférences non spectroscopiques 33
1.2.2 Les interférences spectrales 35
1.2.3 La cellule de collision-réaction 37

1.3 Les autres ICP-MS **46**
1.3.1 ICP-MS à secteur magnétique 46
1.3.2 SIFT-ICP-MS 49
1.3.3 ICP-MS à temps de vol : ICP-TOF-MS 50
1.3.4 ICP-MS triple quadripolaire 51

1.4 Conditions expérimentale et conclusions **53**

2 LA CHIMIE QUANTIQUE **55**

2.1 Architecture moléculaire de la matière **55**
2.1.1 La classification périodique des éléments 55
2.1.2 Structure électronique et géométrie des molécules 57
2.1.3 La description quantique 61
2.1.4 La construction des orbitales atomiques 66
2.1.5 La structure électronique des molécules 69

2.2 Méthodes de chimie quantique 71
2.2.1 L'approximation mono-déterminentale 71
2.2.2 La méthode Hartree – Fock 72
2.2.3 Les méthodes Post HF 73
2.2.4 La DFT 74
2.2.5 Les données calculables 75
2.2.6 Les orbitales moléculaire de la molécule de NH_3 76

RESULTATS 81

3 RESOLUTION DE L'INTERFERENCE $^{56}FE^+/^{40}AR^{16}O^+$: ENERGIES DES IONS DANS LA CELLULE DE COLLISION-REACTION ET APPLICATION 83

3.1 L'énergie cinétique des ions 83
3.1.1 Généralité sur l'énergie des ions 84
3.1.2 La mesure des pertes maximales d'énergie cinétique des ions 85
3.1.3 Energies des ions dans la cellule de collision/réaction 87

3.2 Résolution de l'interférence $^{56}Fe^+/^{40}Ar^{16}O^+$ 91
3.2.1 Optimisation de la résolution de l'interférence 92
3.2.2 Résultats analytiques 99
3.2.3 Mesure d'impuretés dans l'oxyde d'uranium 104

3.3 Energies des ions dans la cellule de collision-réaction et application à la résolution de l'interférence $^{56}Fe^+/^{40}Ar^{16}O^+$: conclusion 106

4 REACTION DE METAUX DE TRANSITIONS, DE LANTHANIDES ET D'ACTINIDES DANS LA CELLULE DE REACTION : ETUDE EXPERIMENTALE 109

4.1 Conditions expérimentales 110

4.2 Réactivité de métaux de transition : Ru, Pd, Ag, Cd, Sn 110
4.2.1 Les gaz oxygénés : O_2, CO, CO_2 et N_2O 111
4.2.2 Le méthane : CH_4 114
4.2.3 L'ammoniac : NH_3 115
4.2.4 Le chlorométhane : CH_3Cl 115
4.2.5 L'éthylène : C_2H_4 116
4.2.6 Le propane : C_3H_8 118
4.2.7 Le monoxyde d'azote : NO 118
4.2.8 Etude expérimentale de la réaction de métaux de transition dans la cellule de réaction : conclusion 121

4.3 Réactivité des actinides (U, Np, Pu, Am et Cm) 122
4.3.1 Le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et le monoxyde d'azote NO 123
4.3.2 Le dioxyde de carbone : CO_2 123
4.3.3 L'éthylène : C_2H_4 124
4.3.4 L'ammoniac : NH_3 124
4.3.5 Etude expérimentale de la réaction d'actinides dans la cellule de réaction : conclusion ... 125

4.4 Réactivité des lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb)..... 126
4.4.1 Les gaz oxygénés : O_2, CO, CO_2, N_2O et NO..... 127
4.4.2 Le méthane : CH_4..... 129
4.4.3 L'oxysulfure de carbone : COS..... 129
4.4.4 L'éthylène (C_2H_4), le propane (C_3H_8) et l'ammoniac (NH_3)..... 131

4.5 Etude expérimentale de la réaction de métaux de transitions, de lanthanides et d'actinides dans la cellule de réaction : Conclusion..... 137

5 ETUDE THEORIQUE DE REACTIONS DE MONO-CATIONS LANTHANIDE (LN^+) AVEC LE GAZ NH_3..... 141

5.1 Analogie entre des mono-cations lanthanides (Ln^+) et les mono-cations de métaux de transition de la 3ème colonne (Sc^+ et Y^+)..... 146
5.1.1 Analogie entre les terres rares..... 146
5.1.2 Réactivité de l'ammoniac avec des mono-cations de terre rare..... 147

5.2 Détails de calcul..... 149
5.2.1 Méthodes de calcul..... 149
5.2.2 Choix des bases..... 152
5.2.3 Les vitesses de réaction par la théorie RRKM..... 153
5.2.4 Méthode de calcul pour la complexation de $LaNH^+$ par NH_3..... 154

5.3 Profils d'énergie potentielle pour la réaction de cations Ln^+ avec NH_3..... 156
5.3.1 Les surfaces d'énergie potentielle..... 157
5.3.2 Géométries des espèces..... 162
5.3.3 Constantes de vitesse de la réaction de Ln^+ avec NH_3..... 166
5.3.4 Complexes $LaNH(NH_3)_n^+$, n = 1 à 6..... 167
5.3.5 Conclusion sur les profils d'énergie potentielle de $Ln^+ + NH_3$..... 171

5.4 Réactivité et structure électronique..... 172
5.4.1 Structure électronique de $LnNH^+$..... 173
5.4.2 Structures électroniques le long du chemin de réaction..... 181
5.4.3 Réactivité et structure électronique : conclusion..... 184

5.5 Etude par chimie théorique de la réaction de mono-cations lanthanide avec le gaz NH_3 : conclusion 185

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... 189

BIBLIOGRAPHIE..... 193

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Constructeurs d'ICP-MS quadripolaires équipés d'une cellule de collision-réaction 38

Tableau 1.2 – Principales caractéristiques des différents multipôles 40

Tableau 1.3 – Données sur les gaz utilisés pour ce travail dans la cellule de collision-réaction. 43

Tableau 1.4 – Exemples d'interférences résolues au moyen de la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS pour les interférences Fe^+/ArO^+ et liées aux métaux de transition de la $5^{ème}$ période, lanthanides et actinides. 45

Tableau 1.5 – Capacité calorifique (C_p) en $J.Kg^{-1}.K^{-1}$, densité du gaz (ρ) en $kg.m^{-3}$, et facteur de conversion des gaz utilisé par rapport à l'hélium ($f_{gaz/He}$). Tiré de la référence [80] 46

Tableau 1.6 – Exemples d'interférences résolues au moyen de la moyenne résolution et de la haute résolution d'un ICP-MS à secteur magnétique 48

Tableau 1.7 – Principales caractéristiques de fonctionnement des quatre ICP-MS 54

Tableau 2.1 – Comparaison des distances de liaison. 59

Tableau 2.2 – Extrait de la table VSEPR [115] 60

Tableau 2.3 – Géométrie possible pour les différentes hybridations des éléments p de la $2^{ème}$ période 61

Tableau 2.4 – Exemple d'évolution des rayons ioniques (Å) dans un groupe (a) et dans une période (b)[122] 66

Tableau 2.5 - Coefficients $c_{i\mu}$ des cinq OM correspondant aux trois liaisons covalente N-H et à la paire libre de l'ammoniac (NH_3). Chaque OM est une combinaison linéaire des fonctions φ_i. Niveau de calcul HF/STO3G 79

Tableau 2.6 – Analyse NBO de NH_3 Niveau de calcul HF/STO3G 80

Tableau 3.1 – Résultats obtenus pour la température plasma T_0, le potentiel plasma V_p et les coefficients α et β_i, à partir de la mesure des pertes maximales d'énergie pour les trois différents ICP-MS. Les incertitudes pour les coefficients β_i sont évaluées à ± 0,1 eV 89

Tableau 3.2 – Limites de détection (LD) en $ng.L^{-1}$ et l'erreur de mesure (Erreur %) pour différents ICP-MS et différentes configurations d'instruments. 93

Tableau 3.3 – Paramètres des différents ICP-MS quadripolaire pour l'analyse du fer.98

Tableau 3.4 – Principales caractéristiques de fonctionnement de l'ICP-MS Thermo Fischer Element 2 99

Tableau 3.5 – Limites de détection dans le matériau et résultats expérimentaux ($mg.kg^{-1}$ d'U) pour le matériau de référence certifié « morille » pour le QICP-MS Agilent 7700x et l'ICP-MS à secteur magnétique Thermo Fischer Element 2 105

Tableau 4.1 – Interférences isobariques présentent dans les cibles liées aux métaux de transition et résolution nécessaire pour les couples d'interférences 111

Tableau 4.2 – Enthalpies de réaction, $\Delta_r H$ en $kJ.mol^{-1}$, pour la formation du monoxyde 111

Tableau 4.3 – Réactivité comparée de six éléments de transitions Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec CH_4 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)..... 114

Tableau 4.4 – Réactivité comparée de six éléments de transitions Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec C_3H_8 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific) 118

Tableau 4.5 – Réactivité comparée de six éléments de transitions Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec NO sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)..... 119

Tableau 4.6 – Résumé des résultats obtenus pour la réactivité de Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec différents gaz. Le produit majoritaire est indiqué pour chacune des réactions 122

Tableau 4.7 – Interférences isobariques présentent dans les cibles liées aux actinides et résolution nécessaire pour les couples d'interférences 122

Tableau 4.8 - Réactivité comparée de cinq actinides U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec CO, CH_4 et NO sur l'ICP-MS nucléarisé X serie I (Thermo Fischer Scientific)..... 123

Tableau 4.9 – Résumé des résultats obtenus pour la réactivité de U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec différents gaz. Le produit majoritaire est indiqué pour chacune des réactions 126

Tableau 4.10 – Configuration électronique de l'état fondamental et énergie de promotion électronique, $\Delta E(7s\ 6d)$, (en $kJ.mol^{-1}$) des cinq actinides étudiés[172] 126

Tableau 4.11 – Interférences isobariques présentent dans les cibles liées aux lanthanides et résolution nécessaire pour les couples d'interférences 126

Tableau 4.12 - Réactivité comparée de neuf lanthanides La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec O_2, CO, CO_2, N_2O et NO sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific) et $\Delta_r H$, pour la réaction de transfert d'atome d'O ($Ln^+ + XO \rightarrow LnO^+ + X$, avec X = O, C, CO, N_2 ou N) 127

Tableau 4.13 – Réactivité comparée de neuf lanthanides La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec CH_4 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific) 129

Tableau 4.14 – Enthalpies de réaction, Δ_rH, pour la réaction de transfert d'atome d'O $\Delta_rH(O)$ ($Ln^+ + COS \rightarrow LnO^+ + CS$) et de transfert d'atome de S $\Delta_rH(S)$ ($Ln^+ + COS \rightarrow LnS^+ + CO$) à partir de COS et pour la réaction de transfert d'atome d'O à partir d'H_2O $\Delta_rH(H_2O)$ ($Ln^+ + H_2O \rightarrow LnO^+ + H_2$) en $kJ.mol^{-1}$ 131

Tableau 4.15 - Réactivité comparée de neuf lanthanides La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific) 131

Tableau 4.16 – Résumé des résultats obtenus pour la réactivité de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec différents gaz. 136

Tableau 4.17 – Configuration électronique de l'état fondamental et énergie de promotion électronique, $\Delta E(6s\ 5d)$, (en $kJ.mol^{-1}$) des neuf lanthanides étudiés [172] 137

Tableau 4.18 – Résumé des gaz susceptibles de résoudre des interférences 138

Tableau 5.2 - Comparaison de l'énergie de première ionisation (EI en eV) et de l'affinité protonique (AP et $kJ.mol^{-1}$) de mono-cations de métaux de transition et de lanthanides 147

Tableau 5.3 – Comparaison de l'énergie obtenue avec les méthodes CCSD(T), MP2 et B3LYP 149

Tableau 5.4 – Comparaison d'énergies MP2, CCSD(T) et pour une variété de méthodes DFT 151

Tableau 5.5 – Influence de fonctions f et g des bases de La et Gd 153

Tableau 5.6 – Différence d'énergie (MP2) entre les états haut et bas spin de La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+ et comparée à la valeur de référence du NIST [39] 157

Tableau 5.7 – Energies des points du profil d'énergie potentielle de $Ln^+ + NH_3$ (Ln = La, Gd, Sm et Eu) en $kJ.mol^{-1}$ 158

Tableau 5.8 – Pourcentage de contribution des orbitales 2s et 2p de l'azote dans la liaison σ Ln-N calculé par le logiciel NBO 162

Tableau 5.9 – Multiplicité de spin, fréquence de vibration harmonique σ de la liaison Ln-N (cm^{-1}) et charge NBO5.9 de Ln dans les espèces de La (a), Gd (b), Sm (c) et Eu (d) (niveau de calcul B3LYP/STUTf) 164

Tableau 5.10 – Energie (en $kJ.mol^{-1}$) de la réaction $LnNH(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow LnNH(NH_3)_n^+$ en phase gazeuse calculée 169

Tableau 5.11 – Résultats de calculs B3LYP/STUTf pour $LnNH^+$ et $AnNH^+$ et énergie de promotion électronique (PE) en $kJ.mol^{-1}$ pour M^+, longueur de la liaison M-N (en Å), charge NBO5.9 de M et fréquence de vibration harmonique de la liaison σ M-N 174

Tableau 5.12 –Orbitales moléculaires et naturelles des liaisons dans $LaNH^+$ (S = 1) et $GdNH^+$ (S = 8)..... 174

Tableau 5.13 – Influence des fonctions f de la base, sur la triple liaison $La \equiv NH^+$ distance La-N dans $LaNH^+$ (d(La)) en Å calculé au niveau de calcul B3LYP énergie MP2 (ΔE(La)) en $kJ.mol^{-1}$ de la réaction $La^+ + NH_3 \rightarrow LaNH^+ + H_2$ 180

Liste des figures

Figure 1.1 – Schéma général d'un ICP-MS quadripolaire 29

Figure 1.2 – Nébuliseur concentrique (a), chambre de nébulisation à bille d'impact (b) et dite de Scott (c)..... 30

Figure 1.3 – Schéma d'une source ICP 31

Figure 1.4 – Ecran placé sur la torche 31

Figure 1.5 – Source ICP, interface et optique ionique 32

Figure 1.6 – Schéma d'un filtre de masse quadripolaire 33

Figure 1.7 – Droite d'étalonnage avec la méthode des ajouts dosés 35

Figure 1.9 – Zone de stabilité d'un quadripôle (a), hexapôle (b) et octopôle (c) pour un ion de rapport m/z donné en fonction des paramètres de Matthieu, a et q. 39

Figure 1.10 – Atténuation du signal de l'ion $^{115}In^{+}$ avec O_2 comme gaz de collision.. 41

Figure 1.11 – Schéma de principe de la discrimination par l'énergie cinétique (KED) 41

Figure 1.12 – Schéma d'un ICP-MS multi-collecteur (ICP-MS MC VG Instruments Isoprobe-N) 47

Figure 1.13 – Schéma d'un ICP-MS à secteur magnétique et électrique (SF-ICP-MS Thermo Fisher Scientific Element 2) 48

Figure 1.14 – Evolution de la forme du pic et de la perte de signal lors du passage de basse (a), moyenne (b) et haute (c) résolution pour l'isotope ^{59}Co..... 49

Figure 1.15 – Schéma du SIFT-ICP-MS 50

Figure 1.16 – Schéma d'un ICP-TOF-MS 51

Figure 1.17 – Schéma de l'ICP-MS triple quadripôle (ICP-MS QQQ Agilent technologies 8800) 51

Figure 1.18 – Modes de détection en MS/MS : balayage d'ions produits (a), d'ions précurseurs (b) ou de produits spécifiques (c) et suivit de réaction (d) 52

Figure 1.19 – Comparaison de la mesure de l'ion $^{80}Se^{+}$ sur un ICP-MS simple quadripôlaire (a) et un ICP-MS triple quad (b) 53

Figure 2.1 – Tableau périodique des éléments 56

Figure 2.2 – Notation de Lewis de l'atome de carbone (a) et de la molécule d'ammoniac (b) 57

Figure 2.3 – Représentation des formes mésomères du benzène 59

Figure 2.4 – représentation des électrons alpha et beta 63

Figure 2.5 – Schéma de remplissage d'une OA et notation d'une sous-couche 63

Figure 2.6 – Ordre de remplissage des OA des sous couches électroniques suivant la règle de Klechkowsky 64

Figure 2.7 – Etat fondamentale pour la configuration électronique $2p^2$ 64

Figure 2.8 – Représentation des orbitales atomiques s, p, d et f [99] 65

Figure 2.9 –Recouvrement optimal et nul des orbitales s (a) et p (b) 70

Figure 2.10 – Diagramme énergétique pour la molécule H_2 70

Figure 2.11 – Recouvrement axial (liaison σ) et latéral (liaison π) 71

Figure 2.12 – Surface d'énergie potentielle 76

Figure 2.13 – Diagramme orbitalaire de NH_3 par la méthode des fragments 77

Figure 2.14 – Diagramme orbitalaire de NH_3 par chimie quantique 77

Figure 2.15 – OM 2 de NH_3 79

Figure 2.16 – Densité électronique de NH_3 (a) et de H_3^+ (b) 80

Figure 3.1 – Schéma d'un Q-ICP-MS. Les trois potentiels liés à l'énergie des ions sont représentés : V_p, potentiel plasma, V_{ccr} et V_q, potentiel appliqué respectivement à la cellule de collision-réaction et au quadripôle 85

Figure 3.2 – Mesure des pertes d'énergie cinétique de l'ion $^{115}In^+$ 86

Figure 3.3 – Dépendance de l'énergie cinétique E_i des ions de masse M_i à l'entrée de la cellule avec le potentiel V_{ccr} appliqué aux barreaux de la cellule pour l'ICP Perkin Elmer Elan DRC e (a), Thermo Fischer Scientific X serie II (b) et Agilent Technologies 7700x (c). 88

Figure 3.4 – Dépendance de l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule avec la masse M_i de l'ion pour différentes valeurs de potentiel appliqué à la cellule, V_{ccr} pour l'ICP Perkin Elmer Elan DRC e (a), Thermo Fischer Scientific X serie II (b) et Agilent Technologies 7700x (c). La pente de l'équation (a) permet de déterminer la température plasma T_0 90

Figure 3.5 – Schéma de la résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ à l'aide de la cellule de collision-réaction 91

Figure 3.6 – Optimisation du paramètre Rpq pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Perkin Elan DRC e..... 94

Figure 3.7 – Optimisation du débit de CH_4 pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC e..... 95

Figure 3.8 – Spectre de masse Q-ICP-MS sur le Thermo Fischer Scientifics X serie II pour une solution à 1 µg.L^{-1} de fer (—) et pour une solution contenant uniquement la matrice de préparation HNO_3 0,5 N (—)..... 95

Figure 3.9 - Optimisation de la puissance du plasma pour les conditions de plasma froid pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Thermo Fischer Scientifics X serie II 96

Figure 3.10 - Optimisation du débit de He (a), He en mode Haute Energie (b) NH_3 (c) et CH_4 (d) pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Agilent Technologies 7700x 97

Figure 3.11 - Optimisation de la puissance du plasma pour les conditions de plasma froid pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Agilent Technologies 7700x..... 98

Figure 3.12 – Résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ en utilisant la moyenne résolution de l'ICP-MS Element 2 99

Figure 3.13 – Droites de calibration obtenue en mode CH_4 pour les ICP-MS quadripôlaires Perkin Elmer Elan DRC e (a), Thermo Fischer Scientifics X serie II (b) et Agilent Technologies 7700x (c), et en moyenne résolution pour l'ICP-MS à secteur magnétique Thermo Fischer Element 2 (d)..... 102

Figure 4.1 –Profils de réactivité pour la réaction de Zr^{+} (▲), Ru^{+} (■) et $Pd^{+}/Ag^{+}/Cd^{+}/Sn^{+}$ (●) avec O_2 (a), N_2O (b), CO (c) et CO_2 (d) obtenue sur l'ICP-MS X serie II. 112

Figure 4.2 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions standards à 20 µg.L^{-1} de Ru^{+} (a), Pd^{+} (b), Ag^{+} (c), Cd^{+} (d), Sn^{+} (e) et Zr^{+} (f) avec N_2O comme gaz de réaction (0,05 mL.min^{-1}) 113

Figure 4.3 – Influence du débit de N_2O sur le pourcentage d'espèces formées pour la réaction de Sn^{+} avec N_2O 114

Figure 4.4 – Pourcentage d'espèces formées pour la réaction de Ru^{+}, Pd^{+}, Ag^{+}, Cd^{+} et Sn^{+} avec CH_4 (0,05 mL.min^{-1}) 115

Figure 4.5 – Spectre de masse de solutions standard à 20 µg.L^{-1} de HNO_3 (a) Pd (b), Ag (c) et Cd (d) avec CH_3Cl comme gaz de réaction (0,04 mL.min^{-1})..... 116

Figure 4.6 - Profils de réactivité pour la réaction de Ru^{+}/Sn^{+} (a), Pd^{+} (b), Ag^{+} (c) et Cd^{+} (d) avec C_2H_4 obtenue sur l'ICP-MS X serie II. 117

Figure 4.7 – Spectre de masse Q-ICP-MS de solutions standards à 20 µg.L^{-1} de Pd^+ (a), Ag^+ (b) et Cd^+ (c) avec NO comme gaz de réaction (0,07 mL.min^{-1}) et à 1 µg.L^{-1} de Pd^+ (d), 500 µg.L^{-1} de Ag^+ (e) correspondant à la quantité d'argent dans la cible ^{107}Ag et 360 µg.L^{-1} de Cd^+ (f) correspondant à la quantité de cadmium dans la cible ^{109}Ag avec NO comme gaz de réaction (0,14 mL.min^{-1}) 120

Figure 4.8 – Profils de réactivité de Pd^+ (a), Ag^+ (b) et Cd^+ (c) avec NO obtenus sur l'ICP-MS X serie II et proportion du palladium, de l'argent et du cadmium dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag (d)..... 121

Figure 4.9 – Profils de réactivité pour la réaction de U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec CO_2 (a) et C_2H_4 obtenue sur l'ICP-MS nucléarisé X serie I 124

Figure 4.10 – Profils de réactivité pour la réaction de U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec NH_3 (a) et spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions mono-isotopiques de ^{238}U (■) et ^{239}Pu (■) avec NH_3 comme gaz de réaction à un débit de 0,1 mL.min^{-1} (b) sur l'ICP-MS nucléarisé X serie I..... 125

Figure 4.11 - Pourcentage d'espèces formées pour la réaction de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec O_2 (0,2 mL.min^{-1}) 127

Figure 4.12 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions standard à 10 µg.L^{-1} de La^+ (■) et Ce^+ (■) en standard (a) et avec N_2O comme gaz de réaction à un débit de 0,05 mL.min^{-1} (b) 128

Figure 4.13 - Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions standards à 10 µg.L^{-1} de Eu^+ (■), mono-isotopique de $^{152}Sm^+$ (■) et $^{160}Gd^+$ (■) avec CO comme gaz de réaction à un débit de 0,4 mL.min^{-1} 128

Figure 4.14 - Pourcentage d'espèces formées pour la réaction de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec COS (0,04 mL.min^{-1})..... 130

Figure 4.15 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions mono-isotopiques à 10 µg.L^{-1} de ^{160}Gd (■) et 164Dy (■) en standard (a) et avec C_2H_4 comme gaz de réaction à un débit de 0,05 mL.min^{-1} (b) et 0,32 mL.min^{-1} (c). Profils de réactivité pour la réaction de ^{160}Gd et ^{164}Dy avec C_2H_4 obtenue sur l'ICP-MS X serie II. 132

Figure 4.16 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions mono isotopiques à 10 µg.L^{-1} de ^{152}Sm (b) et ^{160}Gd (d) et pour des solutions standard de lanthane (a) et d'europium (c) avec NH_3 comme gaz de réaction (0,05 mL.min^{-1})..... 133

Figure 4.17 – Influence du débit de gaz de NH_3 dans la cellule de réaction pour $^{139}La^+$ (♦), $^{152}Sm^+$ (●), $^{151}Eu^+$ (■) et $^{160}Gd^+$ (▲)..... 134

Figure 4.18 – Spectre de masse obtenu pour une solution contentant 10 µg.L^{-1} de solution mono isotopique de $^{160}Gd^+$ en utilisant NH_3 (a) et ND_3 (b) comme gaz de réaction (0,05 mL.min^{-1}) 135

Figure 5.1 – Orbitales 4f, 6s et 5dz² de l'ion Gd^+. 141

Figure 5.2 – Corrélation entre énergie de promotion électronique (PE) et efficacité de réaction. 142

Figure 5.4 – Schéma des chemins de réaction de Ln^+ avec NH_3 proposé par l'équipe du Pr. Bohme [4] 144

Figure 5.5 - Schéma de la réaction de Sc^+ avec NH_3, proposé par Nakao *et al.*[182] 145

Figure 5.6 - Schémas de mécanismes de la réaction $M^+ + NH_3 \rightarrow MNH^+ + H_2$ (M^+ = Sc^+ et Y^+) proposés par Clemmer *et al.*[189] et Bruckner *et al.*[190] 145

Figure 5.7 – Surface d'énergie potentielle de la réaction de Sc^+ avec NH_3, calculée par Russo *et al.*[181] pour les états singulet (—) et triplet (—), par DFT (B3LYP) 145

Figure 5.8 – Influence de l'exposant pour la fonction g des bases du lanthane..... 152

Figure 5.9 - Schéma de la réaction $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH^+ + H_2$ pour les ions La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+..... 157

Figure 5.10 – Profils énergétiques pour la réaction $Ln^+ + NH_3$ 159

Figure 5.11 – Géométries optimisées des espèces du chemin de réaction des ions La^+ bas (a) et haut (b) spin, Gd^+ bas (c) et haut (d) spin, Eu^+ (e) et Sm^+ (f)..... 163

Figure 5.12 – Energie potentielle et paramètres géométriques le long de l'IRC $HLaNH_2^+ \rightarrow$ TS2 $\rightarrow LaNH^+ + H_2$ où toutes les espèces sont bas spin (Niveau de calcul B3LYP/STUTf)..... 165

Figure 5.13 – Constantes de vitesse de la suite de réactions (5.17), calculées en utilisant le formalisme RRKM, pour les ions La^+ (a) et Eu^+ (b) 166

Figure 5.14 – Structures optimisées de $LaNH(NH_3)_n^+$ 167

Figure 5.15 – Orbitales moléculaires de $LaNH(NH_3)^+$ pour la géométrie stable (à gauche) et C_{3v} (à droite). 168

Figure 5.16 – HOMO-2 de $LaNH(NH_3)^+$ pour la géométrie stable (gauche) et C_{3v} (droite)..... 169

Figure 5.17 - HOMO-2 de $LaNH(NH_3)_n^+$, $0 \leq n \leq 6$ 170

Figure 5.18 – Orbitales de valences de $LaNH^+$ (a) et de $GdNH^+$ (b). 175

Figure 5.19 – Diagramme d'orbitales moléculaires de $LaNH^+$ calculé au niveau B3LYP par le logiciel de chimie quantique Gaussian et le logiciel de post traitement NBO5.9 176

Figure 5.20 – Orbitale de « pseudo cœur » $5p_z$ de $LaNH^+$ et $GdNH^+$ montrant le recouvrement entre les orbitales $5p_z$ du lanthane et du gadolinium et 2s de l'azote, correspondant au « trou 5p » 176

Figure 5.21 – Densités électroniques de NH^- et $LnNH^+$. 177

Figure 5.22 – Diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce $LaNH^+$ (S=1). Les traits pleins (—) et pointillés (---) représentent respectivement les contributions principales et secondaires 179

Figure 5.23 – Diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce $GdNH^+$ (S=8). Les traits pleins (—) et pointillés (---) représentent respectivement les contributions principales et secondaires 179

Figure 5.24 - Schéma du mécanisme de la réaction $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH^+ + H_2$ pour les ions La^+/Gd^+ (a) et Eu^+ (b)..... 182

Figure 5.25 – Résumé de l'activation de la liaison N-H de NH_3 par La^+/Gd^+ (a) ; mais pas par Sm^+/Eu^+ (b). 186

Introduction

Le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives est en charge de la caractérisation du comportement des combustibles et des cibles de transmutation. Dans ce cadre, l'analyse isotopique de combustibles à fort taux de combustion permet de valider les codes de neutronique nécessaires au pilotage des réacteurs nucléaires, d'étudier le comportement sous irradiation des cibles de transmutation, pour la sureté des installations ou pour les études de transmutation. La transmutation consiste à transformer un isotope en un autre par réaction nucléaire. On peut ainsi arriver à diminuer la radiotoxicité à long terme des déchets radioactifs de haute activité, ce qui est une des voies envisagées, de la gestion des déchets nucléaires. L'une des difficultés de ces mesures, est la faible teneur des éléments à analyser.

La spectrométrie de masse est une technique privilégiée pour identifier et quantifier un échantillon. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse des éléments, ou plus généralement molécules, chargées en fonction du rapport m/z (masse / charge). Cette technique est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques. Elle comprend trois parties : une source d'ions permettant de produire les ions en phase gazeuse, un analyseur en masse pour séparer les ions produits et un détecteur. Plusieurs sources d'ions existent suivant l'échantillon à analyser et les informations recherchées. Les techniques d'ionisation dites douces (électrospray, ionisation chimique, …) seront privilégiées pour l'analyse moléculaire. L'analyse élémentaire et isotopique nécessite des techniques d'ionisation plus énergétique, comme la thermo-ionisation ou la source plasma à couplage inductif (ICP). Cette dernière consiste à ioniser l'échantillon avec un plasma extrêmement chaud. Elle permet d'analyser simultanément la quasi-totalité des éléments du tableau périodique à l'état de traces et d'ultra-traces, sans nécessiter de nombreuses préparations. L'ICP couplé à la spectrométrie de masse (ICP-MS) apparaît donc comme une méthode de choix pour l'analyse élémentaire et isotopique dans le domaine du nucléaire.

La principale limitation de l'ICP-MS est la présence d'interférences isobariques et poly-atomiques correspondant à la détection par spectrométrie de masse de deux espèces différentes dont le rapport m/z (masse / charge) est trop proche pour être résolu. Parmi les éléments d'intérêt dans le domaine du nucléaire, la mesure du palladium est particulièrement interférée par l'argent et le cadmium (^{110}Pd/Ag/Cd) et par l'oxyde de zirconium (^{106}Pd/^{90}Zr^{16}O, ^{107}Pd/^{91}Zr^{16}O) qui est utilisé dans le matériau de gainage. Dans la famille des actinides, divers recouvrements isotopiques (^{238}U/Pu, ^{243}Am/Cm, …) gênent la mesure de ces produits. De même, parmi les produits de fission, la famille des lanthanides est particulièrement interférée (^{154}Sm/Eu/Gd, ^{160}Gd/Dy, …).

Les séparations chromatographiques, habituellement réalisées en amont de la mesure par spectromètre de masse, permettent d'éliminer ces recouvrements isotopiques en obtenant

des fractions mono-élémentaires. Néanmoins, les rendements et la sélectivité ne sont pas toujours maitrisés, et cette étape additionnelle entraine une exposition supplémentaire du personnel, aux irradiations. La majorité des ICP-MS actuels sont équipés d'un dispositif de cellule de collision-réaction pouvant résoudre in situ durant l'analyse les interférences isobariques et poly-atomiques. Ce dispositif présente de nombreux avantages dans le domaine du nucléaire : gain de temps, diminution de l'exposition du personnel aux radiations et du volume des déchets générés. Son principe consiste à introduire un gaz efficace dans la cellule pour interagir avec soit l'analyte soit l'interférant. Le choix du gaz est crucial et est déterminé par sa sélectivité vis-à-vis de l'interférent ou de l'analyte en fonction des données thermodynamiques et cinétiques.

La plupart des données expérimentales a été acquise sur un SIFT-ICP-MS (Selected Ion Flow Tube-ICP-MS) dont la particularité est de thermaliser les ions avant la réaction ; ces conditions ne sont jamais réunies dans les ICP-MS commerciaux. En effet, les ions formés dans le plasma acquièrent une énergie cinétique pouvant influencer leur réactivité dans la cellule. Des réactions endothermiques sont ainsi possibles. Des différences de réactivité peuvent avoir lieu entre ces deux types d'ICP-MS. L'étude de la réactivité des éléments d'intérêt du nucléaire, cités ci-dessus, est essentielle pour résoudre efficacement les interférences sur les ICP-MS commerciaux.

Le Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces est équipé de tous les ICP-MS à analyseur quadripolaire pourvus des différentes géométries de cellule : Perkin Elmer Elan DRC e (quadripôle), Thermo Fischer X serie I et II (hexapôle) et Agilent Technologies 7700x (octopôle). Ces trois multipôles possèdent des caractéristiques différentes en termes de volume, de focalisation et de transmission des ions, pouvant influencer la réactivité des ions et la méthode de résolutions d'interférences. La connaissance des conditions expérimentales et la maitrise des paramètres influençant la réactivité des ions est une étape cruciale à l'étude des réactions « ion – gaz », et est nécessaire pour une résolution d'interférence optimale et robuste. Lors d'une précédente étude,[1, 2] G. Favre a montré que de nombreux paramètres dont la modification de la puissance du plasma, du débit du gaz de nébulisation ou de la profondeur d'échantillonnage des ions n'affectaient pas l'énergie cinétique des ions sur les ICP-MS équipés d'une géométrie de cellule hexapolaire. L'addition d'un écran sur la torche est le principal paramètre influençant l'énergie des ions et donc la réactivité. Il diminue le potentiel et la température du plasma conférant une meilleure thermalisation du faisceau d'ions. Il est ainsi tentant d'étudier l'influence de la géométrie de la cellule sur l'énergie des ions et sur la méthode de résolution d'interférence.

Le service est également équipé d'un ICP-MS à secteur magnétique (Thermo Fischer Scientifics Element 2) possédant un pouvoir de résolution généralement suffisant pour lever les interférences isobariques sans utiliser la cellule de collision-réaction. Néanmoins dans la plupart des cas rencontrés dans le domaine du nucléaire, ce pouvoir de résolution ne s'avère pas suffisant. Possédant des caractéristiques différentes des ICP-MS à analyseur quadripolaire, il est intéressant de confronter les résultats de résolutions d'interférence obtenus entre ces instruments.

Les données thermodynamiques sont un moyen efficace et rapide pour prévoir la stabilité de produits de réaction et ainsi déterminer le gaz de réaction. Malheureusement, les bases thermodynamiques disponibles dans la littérature sont incomplètes pour prédire les réactivités des ions, et ne permettent pas d'expliquer les réactions se produisant dans la cellule de collision-réaction quand le contrôle de la réactivité est d'origine cinétique. Afin de comprendre ces différences de réactivité, on peut calculer par chimie quantique, l'énergie des produits et intermédiaires possibles de réaction. Lors de sa thèse au laboratoire, G. Favre,[1, 3] a ainsi montré que la chimie quantique rend compte de façon assez évidente de la différence de réactivité des ions Zr^+ et Sr^+. Il a ensuite étendu son étude à des mono-cations lanthanide (Ln^+) en fin de thèse ; mais il s'est heurté à des difficultés tant expérimentales que théoriques : les calculs de structure électronique sont souvent plus difficiles à faire converger pour les éléments f, particulièrement quand leur structure électronique est couche ouverte (présence d'électrons non appariés). De plus, lorsque nous avons entrepris ce travail de thèse, aucune étude théorique n'avait été publiée sur le calcul de mono-cations de lanthanide. Néanmoins les récentes études expérimentales menées sur le SIFT-ICP-MS ont montré la formation de composés stables qui ont qualitativement été interprétés comme étant à caractère covalent.[4] Cette interprétation laisse supposer que leur étude par calculs quantiques doit être possible.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier, à l'aide des trois ICP-MS du service, les réactions ions – gaz pour résoudre les interférences isobariques et poly-atomiques à l'aide de la cellule de collision-réaction, puis, grâce à des calculs de chimie quantique, d'apporter une meilleure compréhension théorique des réactions en phase gazeuse. Ces études de compréhension ne sont alors pas forcément réalisées dans une finalité analytique.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la géométrie de la cellule sur différents paramètres expérimentaux, notamment l'énergie des ions ou la température du plasma, et sur la résolution de l'interférence poly-atomique $^{56}Fe^+/^{40}Ar^{16}O^+$ afin de mesurer le fer à très faible concentration.

Dans un second temps, divers gaz ont été testés dans la cellule pour tenter de lever les interférences présentes dans les combustibles et certaines cibles de transmutation. La réactivité de métaux de transition, de lanthanides et d'actinides, éléments d'intérêts dans le domaine de nucléaire, a été étudiée dans le but de résoudre les interférences rencontrées.

La dernière partie s'intéresse à la meilleure compréhension de la différence de réactivité le long de la série des lanthanides avec le gaz ammoniac. Pour cela on se base sur des calculs de chimie quantique dont les principes généraux auront précédemment été rapportés.

Première partie

Théorie et Méthodes

1 Techniques de spectrométrie de masse

La Spectrométrie de Masse à Plasma Couplage Inductif (ICP-MS) est une technique d'analyse inorganique incontournable pour doser la quasi-totalité des éléments simultanément à l'état de traces et ultra-traces ($mg.L^{-1}$ et $\mu g.L^{-1}$). La vitesse d'analyse, le caractère multi-élémentaire et l'augmentation de l'accessibilité de la technique les ont conduit à remplacer progressivement les spectromètres d'absorption atomiques. Elle fait dorénavant partie intégrante du parc analytique de nombreux laboratoires impliqués dans la mesure de traces métalliques : environnement, industrie électronique, médico-légale, médical ou nucléaire. L'ICP-MS est une technique de pointe utilisé par le service pour l'analyse élémentaire et isotopique dans de nombreux programmes de recherche comme la mesure d'impuretés dans l'oxyde d'uranium ou encore l'analyse des radionucléides présents dans les cibles de transmutations ou le combustible irradié.

Malgré les derniers développements des ICP-MS, ils restent handicapés par la présence d'interférences spectrales. Plusieurs technologies ont été développées pour s'en affranchir comme la haute résolution ou la cellule de collision-réaction. Ce dernier système équipe 90 % des ICP-MS quadripolaire vendu dans le monde. Un ICP-MS quadripolaire équipé d'une cellule de collision-réaction est composé de quatre parties : le système d'introduction et la génération des ions, l'interface et le système optique, la cellule de collision-réaction, et enfin le filtre de masse et la détection des ions (Figure 1.1).

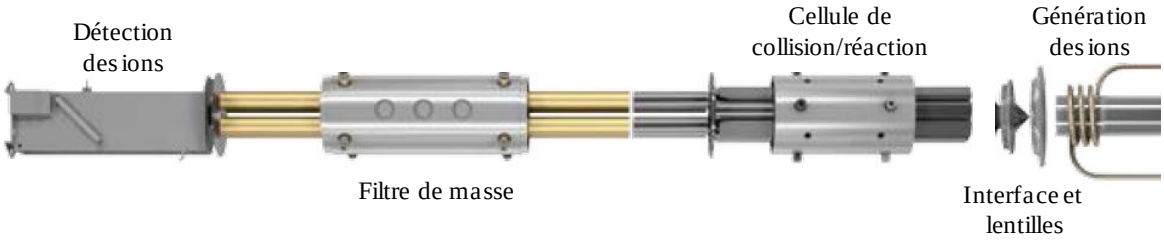


Figure 1.1 – Schéma général d'un ICP-MS quadripolaire

L'objectif de ce chapitre est une description détaillée de l'ICP-MS quadripolaire. Les interférences isobariques et poly-atomiques, principales limitations des Q-ICP-MS, et les solutions possibles pour les surmonter, notamment l'utilisation de la cellule de collision-réaction, seront présentées. La description d'autres systèmes d'ICP-MS (SIFT, multi-collecteur, haute résolution, temps de vol, triple quadripolaire) sera également abordée.

1.1 L'ICP-MS quadripolaire

1.1.1 Introduction de l'échantillon

Une pompe péristaltique permet d'amener l'échantillon au nébuliseur qui réalise la dispersion de l'échantillon en fines gouttelettes, créant un aérosol. Tous les ICP-MS utilisés

pour ce travail de thèse possédaient un nébuliseur concentrique (Figure 1.2.a) où la nébulisation est générée par l'introduction simultanée de l'échantillon liquide et d'un flux d'argon. Il peut être fabriqué à l'aide de nombreux matériaux comme le quartz, le verre borosilicaté ou le téflon et existe en micro-débit. Le risque de bouchage, sa fragilité et son coût élevé sont ces principaux inconvénients. Il existe également d'autres nébuliseurs : concentrique, à flux croisé, avec rainure en V ou à flux tangentiels.

L'aérosol formé passe ensuite dans la chambre de nébulisation permettant de trier les gouttes de l'aérosol. Deux chambres différentes ont été utilisées pour ce travail de thèse, la chambre à bille d'impact et celle de Scott (Figure 1.2.b et c). Dans la chambre à bille d'impact, le flux d'aérosol est projeté contre une bille et seules les gouttelettes les plus fines parviennent au plasma. Ce type de chambre possède un faible volume lui conférant un rinçage rapide. Dans la chambre de Scott, le flux d'aérosol est forcé de suivre un parcours tortueux en forme de U, favorisant le dépôt des plus grosses gouttes le long de la paroi qui seront évacuées par le train. Cette chambre possède un rendement de transfert limité.

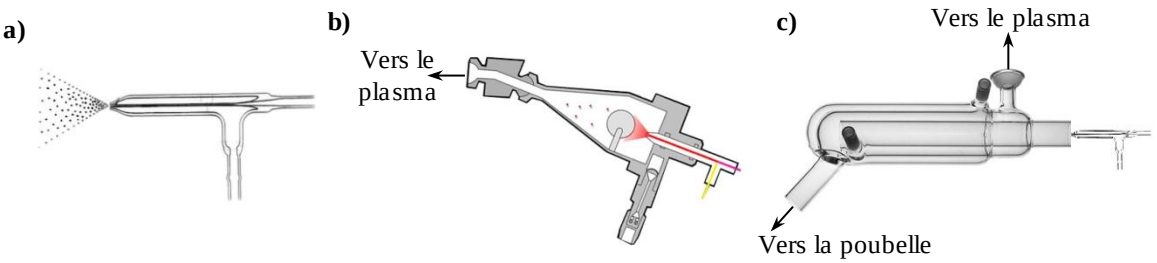


Figure 1.2 – Nébuliseur concentrique (a), chambre de nébulisation à bille d'impact (b) et dite de Scott (c)

1.1.2 Génération des ions

La source plasma à couplage inductif est basée sur la formation d'un plasma produit par couplage inductif dans un flux de gaz rare, au sein duquel l'échantillon en solution est introduit sous forme d'aérosol.[5] Le plasma est un état particulier de la matière : c'est un gaz ionisé macroscopiquement neutre et caractérisé par la présence d'électrons libres. Cette source est constituée de trois tubes concentriques à travers lequel un flux d'argon gazeux circule (Figure 1.3). L'introduction de l'échantillon se fait par le tube central (gaz de nébulisation) en quartz ou en téflon lors d'utilisation d'acide fluorhydrique. Le tube intermédiaire permet de générer le plasma. La torche est entourée par une bobine d'induction reliée à un générateur de radiofréquence. Le courant RF alimentant la spire conduit à la génération d'un champ magnétique induisant à son tour un courant dans le flux d'argon. La création d'une décharge en sortie de la torche permet l'ionisation de l'argon et la transformation du milieu gazeux en plasma. La température du plasma varie entre environ 4 000 et 10 000 K permettant la désolvatation, la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation d'une grande partie de l'échantillon. 80 % des éléments du tableau périodique s'ionisent avec un rendement supérieur à 75 % pour donner des ions positifs mono-chargés. Quelques éléments peuvent s'ioniser à des états de charges supérieurs mais toujours en faible abondance. La température élevée du plasma impose son isolation thermique. Le gaz

plasmagène, introduit tangentiellement le long des parois du tube à un débit d'environ 10 $L.min^{-1}$, permet le confinement du plasma.

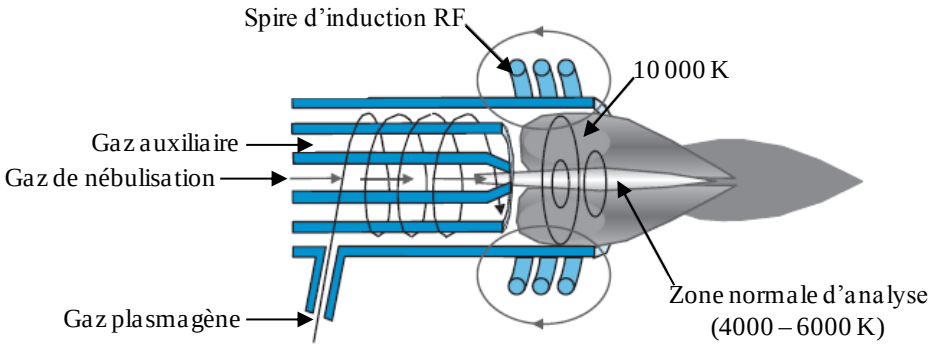


Figure 1.3 – Schéma d'une source ICP

Dans certains cas, une contre électrode (ou écran) peut être insérée entre la torche et la spire RF (Figure 1.4 et Figure 1.5). Cet anneau de platine, de nickel ou recouvert d'or, permet de mettre à la masse le système ICP lors de son fonctionnement. Le potentiel électrique du plasma est diminué minimisant les décharges secondaires.[6, 7] Une distribution énergétique plus resserrée est obtenue avec pour conséquence une augmentation de la transmission des ions d'un facteur 3 à 20, conduisant à une amélioration des limites de détection.[8]

L'addition de l'écran joue un rôle majeur dans les conditions d'extraction des ions. La température et le potentiel plasma sont significativement plus faibles.[1, 2] Il a été établi que la zone de densité maximale d'un ion doit être positionnée près du cône échantillonneur pour permettre une transmission optimale.[9] La présence de l'écran déplacerait cette zone près de l'injecteur de la torche,[8] provoquant ainsi une extraction des ions à partir d'une région plus froide du plasma.[1] Les conditions de plasma sont modifiées et une ré-optimisation des différents paramètres de l'instrument est nécessaire pour avoir une réponse optimale de l'ICP-MS. Ce système est très utile lors de l'analyse avec la technique de plasma froid (c.f. § 1.2.2) ou lors de l'utilisation du système de collision-réaction (c.f. § 1.2.3).



Figure 1.4 – Ecran placé sur la torche

1.1.3 L'interface et l'optique ionique

L'interface est constituée de deux cônes en nickel ou platine appelé échantillonneur (ou « Sampler » en anglais) et écréteur (ou « Skimmer » en anglais) permettant l'interface

entre la torche qui est à pression atmosphérique et le spectromètre de masse dont la pression est de l'ordre de 10^{-5} Pa (Figure 1.5).

Le premier cône, l'échantillonneur, permet d'extraire les ions du plasma. Derrière ce premier orifice, un vide de l'ordre de 1 Pa est atteint grâce à une pompe primaire. Il se produit alors un jet supersonique dû à l'accélération du faisceau d'ions en aval de ce cône. Le second cône, l'écréteur, réalise le prélèvement du centre du faisceau d'ion et permet le passage vers un second niveau de vide (10^{-5} Pa). Récemment, Perkin Elmer a introduit un troisième cône, le super écréteur (ou « hyper skimmer » en anglais) situé derrière l'écréteur. Le changement de pression entre la source et l'analyseur se fait alors en plusieurs petites étapes, permettant de réduire la dispersion du faisceau d'ion, d'obtenir une meilleure focalisation du faisceau et de limiter le dépôt des échantillons sur les surfaces internes.

Le faisceau d'ions est ensuite focalisé avant l'entrée dans le filtre de masse par l'optique ionique constitué d'un ensemble de lentilles électrostatiques. Le faisceau d'ions est également désaxé afin d'éviter que les photons et les neutres n'atteignent le détecteur améliorant ainsi sa durée de vie, le bruit de fond et les performances analytiques. Les constructeurs ont ainsi développé différentes technologies : déflecteurs, déflecteurs d'ion quadripolaires, photon stop ou lentilles hors axe.

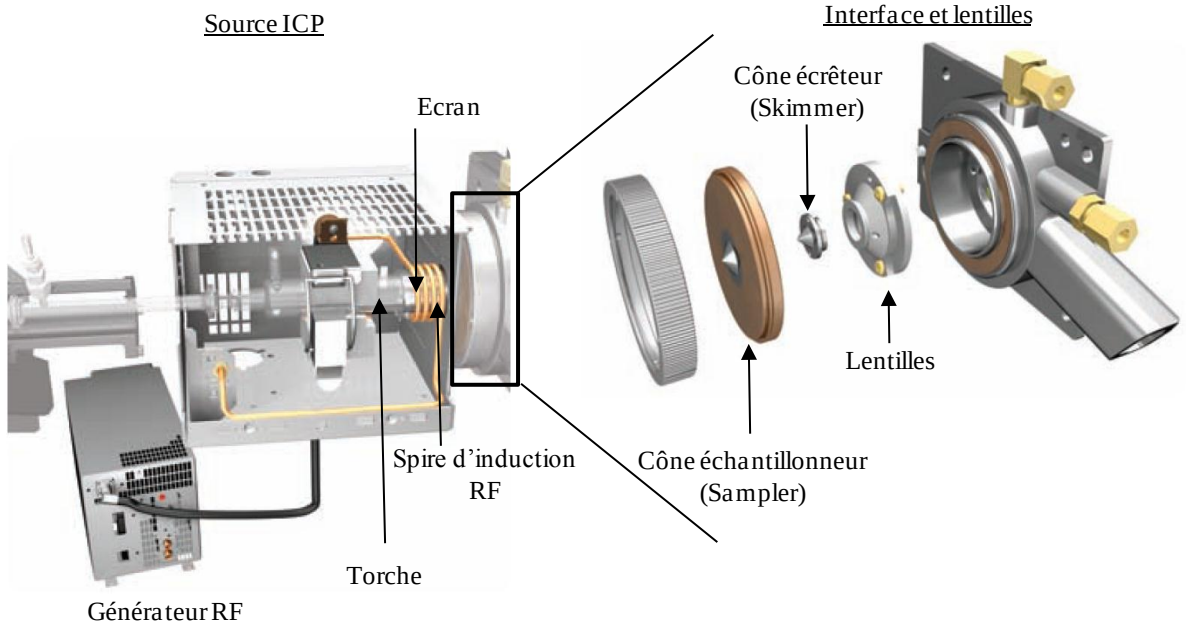


Figure 1.5 – Source ICP, interface et optique ionique

1.1.4 Le filtre de masse et la détection des ions

La séparation des ions selon leur rapport m/z est effectuée grâce à un quadripôle qui utilise la stabilité des trajectoires des ions dans un champ oscillant (Figure 1.6). L'analyseur quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles de section circulaire ou hyperbolique. Les barres opposées sont portées au même potentiel tandis que les potentiels entre les deux barres voisines sont opposés. Un ion positif pénétrant entre les barres du quadripôle sera attiré

vers une barre négative. Si le potentiel change de signe avant que l'ion ne touche la barre, il changera de direction. Pour un courant alternatif (U) et une tension continue (V) fixé, un ion de rapport m/z traversera le quadripôle s'il a une trajectoire stable en faisant une sinusoïde sans toucher les barres. Si l'ion ne possède pas le bon rapport m/z pour U et V fixé, sa trajectoire sera instable, si bien que l'ion finira par heurter une des barres du quadripôle. En augmentant U/V progressivement tous les ions seront déstabilisés sauf ceux ayant le bon rapport m/z permettant de réaliser un balayage de fréquence pour filtrer les ions successivement.[10] Ce dispositif possède une résolution de l'ordre de 1 u.

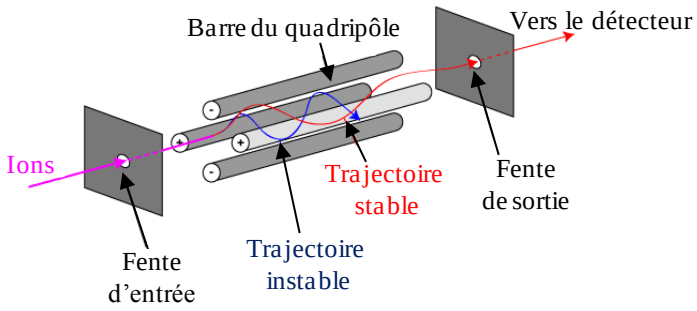


Figure 1.6 – Schéma d'un filtre de masse quadripolaire

Le faisceau d'ion, ayant traversé l'analyseur quadripolaire doit être détecté et transformé en un signal utilisable. Un détecteur multiplicateur d'électrons est utilisé pour générer un courant électrique mesurable suite à la collision de l'ion avec sa surface. Ce détecteur est inclus dans un dispositif comprenant une dynode de conversion porté à un potentiel négatif. Lorsqu'un ion positif vient heurter la dynode de conversion, il produit un électron secondaire qui sera amplifié par une série de dynodes afin de mesurer un courant électrique. Ces détecteurs possèdent un temps de réponse très court permettant un balayage rapide.

1.2 Les interférences en ICP-MS

La principale limitation de l'ICP-MS est la présence d'interférence rendant parfois difficile l'interprétation des spectres. Il existe deux types d'interférences en ICP-MS : les interférences non spectroscopiques et les interférences spectrales ou spectroscopiques.

1.2.1 Les interférences non spectroscopiques

Les interférences non spectroscopiques résultent des effets de matrice comme :

- la viscosité de la matrice (concentration en acide, sel dissout comme NaCl ou KCl),
- aux changements du degré d'ionisation des éléments due à la suppression de l'ionisation des analytes par des éléments majeurs qui s'ionisent facilement. A titre d'exemple, lorsque la charge en sodium augmente le signal de l'analyte à mesurer diminue,

- les effets d'espace de charge due au fait que les masses lourdes affectent le trajet des masses légères. Cet effet est particulièrement important lorsqu'un élément lourd est présent en forte concentration dans l'échantillon.

Il existe de nombreuses techniques pour s'affranchir des interférences non spectroscopiques :

L'imitation de la matrice (**matrix matching**) est une technique pour tenter de s'affranchir des effets de matrices. Néanmoins cette technique est une voie d'analyse difficile due au fait qu'il est compliqué de connaitre exactement la matrice pour tous les échantillons à analyser. De nombreuses analyses sont nécessaires pour obtenir la composition multi-élémentaire pour utiliser cette méthode.

Les **ajouts dosés** permettent également de s'affranchir des effets de matrice (Figure 1.7). Ils consistent à décrire la courbe d'étalonnage réelle à partir de la solution inconnue en y ajoutant différentes quantités connues d'une solution étalon, provoquant des variations de concentration connues. Les intensités mesurées sont tracées en fonction de la quantité ajoutée, et la quantité d'analyte initialement présent est obtenue en extrapolant la droite jusqu'au point d'intersection avec l'axe des abscisses. Contrairement au matrix matching, la connaissance exacte de la matrice n'est pas nécessaire. Une quantité suffisante du produit pur est nécessaire pour effectuer les ajouts. De plus cette méthode est longue, chaque échantillon nécessite une droite d'étalonnage.

D'autres solutions sont également envisageables comme les **méthodes séparatives**,[11-14] permettant d'isoler l'élément d'intérêt des autres éléments de la matrice ou d'éliminer la matrice. L'extraction sur phase solide (SPE) est une technique utilisée lors de la préparation d'échantillons liquides ou pour extraire des analytes non volatiles. Les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées dans le domaine du nucléaire pour séparer les différents éléments. Les protocoles sont néanmoins longs et le rendement n'est pas toujours de 100 % suite notamment au phénomène de pénétration de l'analyte dans la résine. Ceci à conduit au développement des techniques de couplage comme la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)[14] ou l'électrophorèse capillaire (CE)[15] couplé à l'ICP-MS. Les colonnes chromatographiques[16, 17] et l'extraction par solvant.[18-20] sont également très efficaces pour l'élimination de matrice, notamment l'uranium. Les méthodes séparatives présentent des inconvénients spécifiques dans le domaine du nucléaire : le personnel est exposé aux radiations et elles produisent des déchets radioactifs.

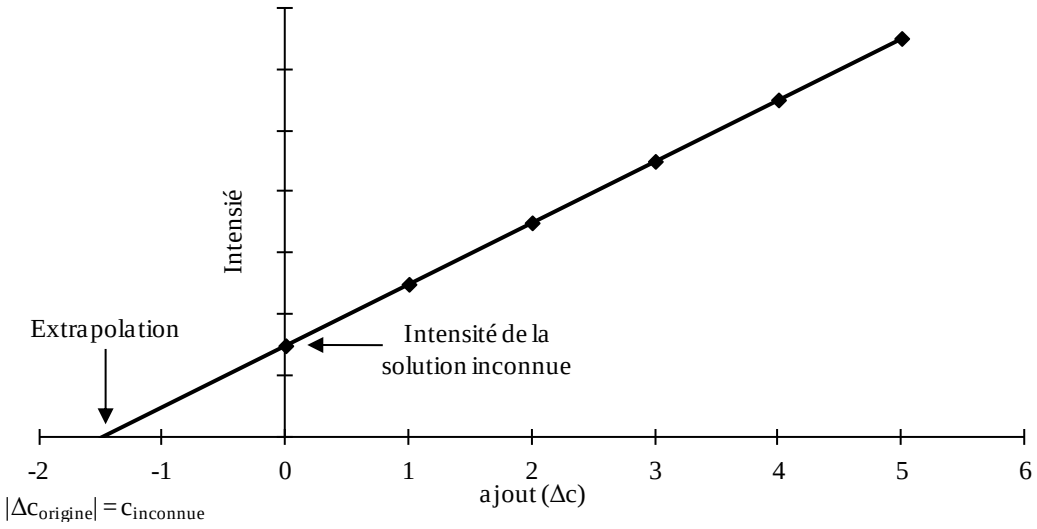


Figure 1.7 – Droite d'étalonnage avec la méthode des ajouts dosés

La **dilution** de l'échantillon permet de diminuer les effets de matrice et peut être envisagée lorsque l'analyte est présent en concentration suffisante. Sa mise en œuvre est impossible lorsque l'analyte est présent à l'état de trace.

Les variations de signal provoquées par des effets de matrice peuvent être corrigées par **l'étalonnage interne**. Il repose sur l'ajout d'une quantité connue et unique, dans tous les étalons et échantillons, d'un élément servant de référence durant l'analyse. Le dosage se fait de façon relative par rapport à cet élément de référence, appelé étalon interne. Il ne doit pas être présent dans l'échantillon, ne pas interférer avec l'analyte et avoir des propriétés physiques et chimiques proches de l'analyte. Lors de l'analyse, les variations de signal des analytes sont également observées pour les étalons internes puisqu'ils se comportent de la même façon. En travaillant avec le rapport des deux signaux (analyte et étalon interne), il est alors possible de s'affranchir de ces variations. Par ailleurs, si l'échantillon a subi un traitement préalable avant l'analyse par ICP-MS, les pertes en analyte et en étalon interne sont également les mêmes. Il est alors possible de déterminer la concentration de l'analyte dans l'échantillon de départ, c'est-à-dire avant traitement.

1.2.2 Les interférences spectrales

Les interférences spectrales constituent l'une des principales limitations de l'ICP-MS. Elles correspondent à la détection par spectrométrie de masse de deux espèces différentes dont les rapports m/z sont trop proches pour être résolus par un Q-ICP-MS. Les interférences spectroscopiques sont généralement divisées en trois catégories :

Les **interférences isobariques** correspondent à la superposition à la même masse mesurée des signaux de deux éléments partageant un isobare. (Figure 1.8)

Les **interférences poly-atomiques** proviennent de la combinaison d'un élément M ou de l'argon, gaz utilisé pour générer le plasma, avec les ions de la matrice ou de l'échantillon

comme C, N et O pour former les espèces MO^+, ArC^+, ArN^+ ou ArO^+.(Figure 1.8) A titre d'exemple, la mesure de $^{56}Fe^+$ est interférée par l'oxyde d'argon $^{40}Ar^{16}O^+$.

Les **ions doublement chargés M^{2+}** se forment dans le plasma, en plus de l'espèce mono-chargée majoritaire M^+, pour les éléments dont le potentiel de deuxième ionisation est inférieur au potentiel d'ionisation de l'argon (E_i = 15,76 eV). A titre d'exemple, la mesure de l'étain à la masse 119 est interféré par le di-cation $^{238}U^{2+}$,(Figure 1.8) notamment dans une matrice fortement chargé en uranium.

La proportion d'ions doublement chargés et des oxydes dépend principalement du temps de séjour des ions dans le plasma et de sa température. Ces deux paramètres sont définis par le débit de nébulisation, le diamètre du cône échantillonneur et la puissance du générateur haute fréquence.[21]

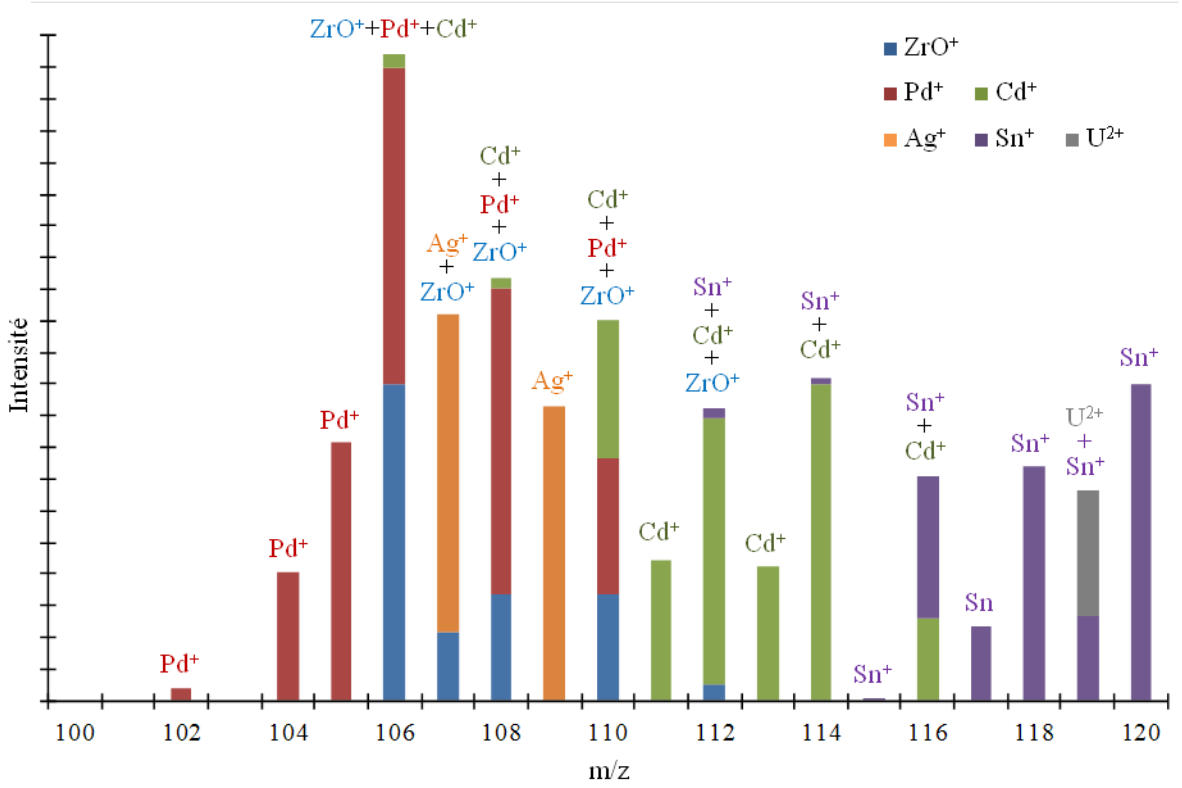


Figure 1.8 – Exemple d'interférences isobariques $^{106,108,110}Pd^+/Cd^+$, $^{107}Pd^+/Ag^+$ et $^{112/114/116}Cd^+/Sn^+$, d'interférences poly-atomiques $^{106,108,110}Pd^+/Cd^+/ZrO^+$, $^{107}Ag^+/ZrO^+$ et $^{112}Cd^+/Sn^+/ZrO^+$ et d'interférences liées aux ions doublement chargées $^{119}Sn^+/U^{2+}$

Il existe de nombreuses méthodes pour supprimer les interférences spectrales. La **séparation chimique** peut être utilisée pour résoudre des interférences isobariques : [Guegen10, Isnard06] les éléments interférents sont séparés et des solutions mono-élémentaires sont obtenues. Comme évoqué précédemment, la séparation chimique est contraignante dans le domaine du nucléaire.

Une solution alternative pour les éléments multi-isotopiques est d'utiliser un **autre isotope**, libre d'interférents, si ceci est compatible avec le niveau de concentration désiré. Elle n'est pas applicable pour l'analyse isotopique.

La correction par **l'équation d'interférence** peut être utile pour résoudre certaines interférences. Un isotope libre d'interférences de l'interférent est utilisé pour corriger la masse de l'analyte. Le rapport des abondances peut être considéré constant.

$$I_{analyte}(M) = I_{totale}(M) - \left(\frac{a_{int.}(M)}{a_{int.}(M')}\right) \times I_{int.}(M') \qquad (1.1)$$

Où $I_{totale}(M)$, $I_{analyte}(M)$ et $I_{int.}(M)$ sont les intensités totales, de l'analyte et de l'interférent à la masse M, respectivement, $I_{int.}(M')$ est l'intensité de l'interférent à la masse M' et $a_{int.}(M)$ et $a_{int.}(M')$ est respectivement l'abondance isotopique de l'interférence à la masse M et M'.

Néanmoins l'équation de correction et les méthodes de séparation ne peuvent être utilisées pour résoudre les interférences générées par le plasma.

Une approche possible pour réduire ces interférences poly-atomiques est l'utilisation du **plasma froid**, correspondant à une optimisation particulière du plasma.[22, 23] La puissance du plasma est diminuée au environ de 700 W contre environ 1 400 W habituellement, donnant au plasma moins d'énergie limitant l'ionisation à certaines éléments, ceux ayant une énergie d'ionisation inférieure à 8 eV. Néanmoins ces conditions de plasma ne sont pas robustes et une diminution de la sensibilité est généralement observée.

Deux interférences ont en réalité un rapport m/z légèrement différent dont la résolution d'un quadripôle, de l'ordre de 1 u, ne permet pas de distinguer. Les **ICP-MS à secteur magnétique** (SF-ICP-MS), spectromètre de masse à double focalisation présentent une résolution (Equation (1.2)) de l'ordre de 10 000.

$$\text{Résolution} = \frac{\text{m}}{\Delta\text{m}} \qquad (1.2)$$

Avec m, la masse de l'analyte et Δm la différence de masse exacte entre l'analyte et l'interférent. Néanmoins certaines interférences nécessitent des résolutions supérieures aux capacités des secteurs magnétiques, a titre d'exemple la résolution de l'interférence $^{104}Pd^{+}/^{104}Ru^{+}$ est m/Δm = 74 500. De plus la perte de sensibilité liée à l'utilisation de la haute résolution est l'une des principales limitations lors de l'analyse d'ultra-traces. Des pouvoirs de résolution supérieure à 200 000 ont été obtenus sur un appareil expérimental en couplant une source ICP avec un spectromètre de masse à Résonance Cyclotronique Ionique et à Transformée de Fourier (ICP-FTICR).[24] Néanmoins le coût et la complexité de mise en œuvre explique l'évolution vers d'autres solutions comme l'utilisation de la **cellule de collision-réaction**.

1.2.3 La cellule de collision-réaction

Depuis les années 1980, il a été suggéré qu'un dispositif de cellule de collision-réaction pouvait être un moyen efficace, flexible et bon marché pour résoudre les

interférences isobariques et poly-atomiques.[25, 26] Le premier ICP-MS commercial équipé d'un multipôle pressurisé a été reporté par Turner *et al.* en 1997.[10] Depuis cette date, de nombreuses cellules de collision-réaction ont vu le jour permettant l'étude fondamentale de la chimie des réactions ions-gaz afin de résoudre les interférences dans l'ICP-MS. Différents multipôles ont été introduits par les constructeurs (Tableau 1.1) : le quadripôle (Perkin Elmer), l'hexapôle (Thermo Fischer Scientifics) et l'octopôle (Agilent Technologies). Ce dispositif est installé au niveau de l'optique ionique. Des tensions alternatives sont appliquées à ces pôles afin d'assurer le transport des ions. En 2005, Varian a introduit l'interface de collision-réaction où l'introduction du gaz se fait directement au niveau des cônes de l'interface.

Constructeur	Instruments	Multipôle
Perkin Elmer	Elan DRC, NexION	Quadripôle
Thermo Fischer Scientifics	X serie	Hexapôle
Agilent Technologies	7500, 7700	Octopôle

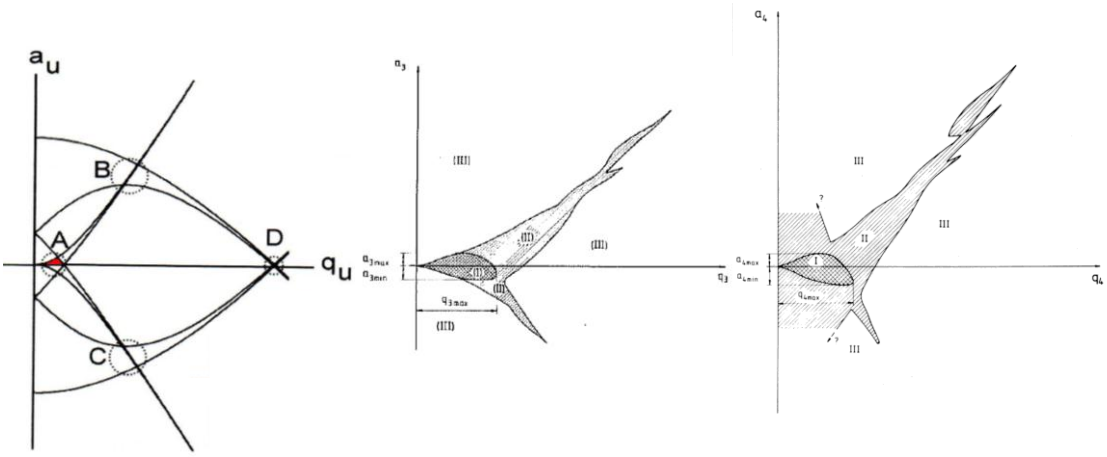
Tableau 1.1 – Constructeurs d'ICP-MS quadripolaires équipés d'une cellule de collision-réaction

Le principe fondamental de la cellule de collision-réaction consiste à introduire un gaz efficace dans la cellule pour interagir avec l'analyte ou l'interférent. Deux philosophies d'utilisation peuvent être envisagées pour lever les interférences. La première consiste à modifier ou supprimer l'interférence par un mécanisme collisionnel ou réactionnel. La seconde consiste à modifier la masse de l'analyte par une réaction et à analyser l'espèce formée. Le choix du gaz est crucial et est déterminé par son efficacité lors du processus collisionnel ou réactionnel en fonction des données thermodynamiques et cinétiques. Les mécanismes de résolution d'interférence seront détaillés dans ce paragraphe.

1.2.3.1 Géométrie de la cellule

Les trois constructeurs d'ICP-MS quadripolaire équipé de cellule de collision-réaction possèdent des multipôles aux caractéristiques différentes (Tableau 1.1).

Les diagrammes de stabilité du quadripôle, hexapôle et octopôle sont représentés sur la Figure 1.9. L'hexapôle et l'octopôle sont basés sur le même principe que le quadripôle (c.f. § 1.1.4). Un tube est constitué autour du faisceau d'ions par six ou huit barreaux respectivement placés symétriquement. Un puits de potentiel permettant de focaliser efficacement la trajectoire des ions le long de l'axe longitudinal du multipôle est créé en soumettant les barres à une tension alternative dont la polarité est inversée entre chaque barre opposée. Contrairement au quadripôle, l'hexapôle et l'octopôle manquent de frontières de stabilité bien définie. Trois conditions de stabilité sont définies sur la Figure 1.9.b et c : stable (I), partiellement stable (II) et instable (III). L'application comme filtre de masse de l'hexapôle et de l'octopôle est difficilement accessible.


a_u
B
A
D
C
q_u
III
III
III

paramètres de Matthieu du quadripôle, a et q.[10] Le filtre de masse n'est pas accessible avec l'hexapôle et l'octopôle puisque le diagramme de stabilité manque de frontière bien définie.

Type de multipôle	Pouvoir de focalisation	Gamme de masse des ions transmis simultanément
Quadripôle	Fort	Etroite
Hexapôle	↕	↕
Octopôle	Faible	Large

Tableau 1.2 – Principales caractéristiques des différents multipôles

Cette technologie est utilisée par Perkin Elmer qui possède un quadripôle comme cellule de collision-réaction via deux paramètres, Rpa et Rpq, proportionnelle aux paramètres de Matthieu. Le paramètre Rpa détermine la coupure supérieure du filtre de masse (filtre passe bas) et permet d'éliminer les ions de masse supérieure à l'analyte. Le paramètre Rpq détermine la coupure inférieure du filtre de masse (filtre passe haut) et permet d'éliminer les ions de masse plus faible que l'analyte. Ce principe est principalement utilisé pour réduire les interférences poly-atomiques.

Afin de limiter les interférences il apparait intéressant d'utiliser une bande passante très étroite. Néanmoins, plus la bande passante est étroite, plus les ions de l'analyte sont également rejetés produisant une perte de sensibilité. Les paramètres Rpa et Rpq doivent donc être optimisés pour chaque couple analyte/interférent afin de déterminer le bon compromis entre suppression de l'interférence et sensibilité.

1.2.3.2 Le processus collisionnel

Le processus collisionnel intervient lors de l'interaction des ions avec les molécules de gaz. Les ions sont soumis à de multiples collisions lors de leur passage dans la cellule pressurisée, responsable de deux phénomènes (Figure 1.10). La première étape est observée pour les plus faibles débits de gaz et conduit à la focalisation du faisceau d'ion et est due à une certaine thermalisation des ions. Une augmentation de l'efficacité de transmission est observée se traduisant par une augmentation du signal. La deuxième étape est observée pour de fort débit de gaz lorsque les ions subissent de nombreuses collisions conduisant à des pertes par dispersions. Cela se traduit par une perte de sensibilité.

La résolution d'interférence par processus collisionnel est limitée aux interférences poly-atomiques. Le gaz utilisé est généralement non-réactif (He, Ar, Xe, ...) et dissocie l'ion interférent par simple collision (Réaction (1.4)). Ce type de résolution peut être appliqué pour lever les interférences ArC^+, ArO^+, …

Dissociation d'espèces poly-atomiques

$$AB^+ + G \rightarrow (A + B)^+ + G \qquad (1.4)$$

Avec AB^+ l'espèce poly-atomique interférente
et G le gaz de collision

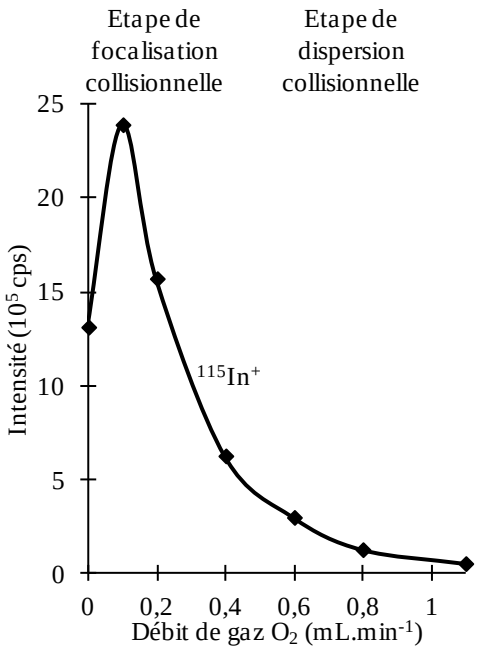


Figure 1.10 – Atténuation du signal de l'ion $^{115}In^+$ avec O_2 comme gaz de collision. Aucune réaction n'a lieu entre l'indium de l'oxygène, seul le processus collisionnel intervient mettant en évidence l'étape de focalisation et de dispersion collisionnelle

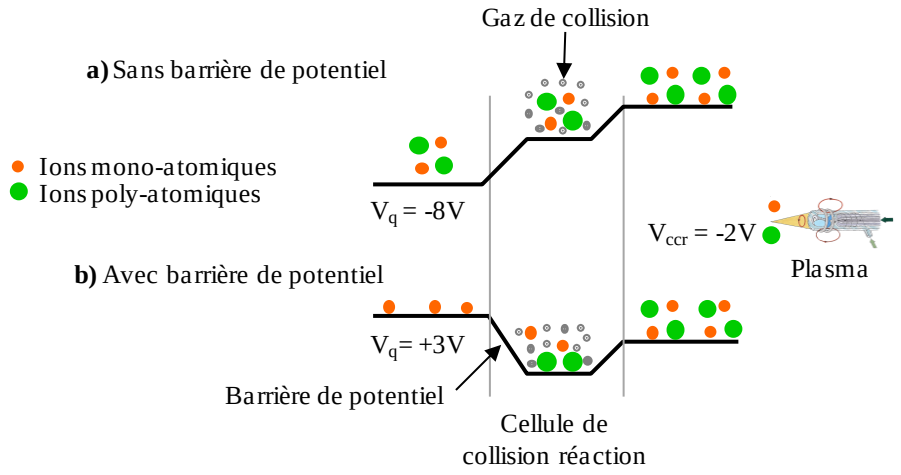


Figure 1.11 – Schéma de principe de la discrimination par l'énergie cinétique (KED)

Un autre moyen de supprimer les interférences poly-atomiques par un processus collisionnel est la discrimination par l'énergie cinétique (Figure 1.11).[6, 10, 30-33] Les ions entrant dans la cellule pressurisée subissent des collisions avec les molécules de gaz et perdent une partie de leurs énergies cinétiques. La section efficace de collision étant plus grande pour les ions poly-atomiques, l'énergie cinétique perdue sera plus importante que celle perdue par les ions mono-atomiques. Par conséquent, les ions poly-atomiques sortiront de la cellule de collision-réaction avec une énergie plus faible que les ions mono-atomiques à analyser. Avec une barrière énergétique judicieusement choisie, il est possible d'éliminer les ions poly-atomiques. Sur la Figure 1.11.a, la barrière de potentiel n'est pas appliquée : $V_{ccr} - V_q = +6\ V > 0$. V_{ccr} et V_q sont respectivement les potentiels appliqués à la cellule de

collision-réaction et au quadripôle. Les ions poly-atomiques ne sont pas éliminés. Sur la Figure 1.11.b, une barrière de potentiel est appliquée : $V_{ccr} - V_q = -5\ V < 0$. Les ions poly-atomiques sont éliminés et seuls les ions d'intérêt traversent la barrière de potentiel. Cette technique est très efficace lorsque l'énergie des ions est faible et bien contrôlée. Néanmoins, elle ne permet pas de lever les interférences isobariques pour lesquels un processus réactionnel sera plus efficace.

1.2.3.3 La réactivité en phase gazeuse dans la cellule de collision-réaction

Les différents types de réactions

Divers types de réaction peuvent avoir lieu pour permettre la levée d'interférences. La résolution d'interférences repose toujours sur une différence de réactivité entre les éléments. L'origine peut être thermodynamique ou cinétique. Trois types de réactions sont considérées :

Transfert de charge

$$A^+ + G \rightarrow A + G^+ \qquad (1.5)$$

Avec A^+ l'ion et G le gaz de collision

Transfert d'atome X

$$A^+ + GX \rightarrow AX^+ + G \qquad (1.6)$$

Avec A^+ l'ion et GX le gaz de collision

Réaction d'association

$$A^+ + G \rightarrow AG^+ \qquad (1.7)$$

Avec A^+ l'ion et G le gaz de collision

Ces réactions peuvent impliquer indifféremment l'ion à analyser ou l'espèce interférente. Le cas le plus favorable est de supprimer l'interférent en le déplaçant à une masse supérieure ou en lui retirant sa charge pour permettre la mesure de l'analyte à son rapport m/z.

Le Tableau 1.3 résume les principales données relatives aux gaz utilisés pour la résolution d'interférence isobarique dans ce travail de thèse. He et Ne, gaz rares, seront utilisés pour thermaliser et supprimer les interférences poly-atomiques par collision alors que les gaz réactifs devraient permettre d'observer des différences de comportements entre les différents éléments pour lever les interférences isobariques.

Dans certains cas, l'utilisation d'un mélange de gaz peut être utile pour résoudre des interférences.[34] L'addition d'un gaz de collision à un gaz réactif peut permettre une meilleure efficacité des réactions grâce à une thermalisation plus rapide du faisceau d'ion.[35]

Conditions pour la résolution d'interférences

La résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques provient toujours d'une différence de comportement entre l'analyte et l'interférent. L'étude thermodynamique et cinétique des réactions en phase gazeuse est une donnée importante pour comprendre mais aussi prévoir le comportement des ions vis-à-vis des gaz.

Gaz	M	PI	Interactions privilégiées
He	2	24,59	Collision
Ne	20	21,56	Collision
O_2	32	12,07	Transfert d'atome O Formation d'adduits
CO	28	14,01	Transfert d'atome O
CO_2	44	13,78	Transfert d'atome O Formation d'adduits
NO	30	9,26	Transfert d'atome O Formation d'adduits Transfert de charge
N_2O	44	12,89	Transfert d'atome O Formation d'adduits
NH_3	17	10,07	Elimination de H_2 Formation d'adduits
CH_4	16	12,61	Transfert d'atome H Formation d'adduits
C_2H_4	28	10,51	Elimination de H_2 Formation d'adduits
C_3H_8	44	10,95	Elimination de H_2 Formation d'adduits
CH_3Cl	50,5	11,26	Transfert d'atome Cl Formation d'adduits
COS	60	11,18	Transfert d'atome O Transfert d'atome S Formation d'adduits

Tableau 1.3 – Données sur les gaz utilisés pour ce travail dans la cellule de collision-réaction. Masse molaire (M) en g.mol^{-1}, potentiel de 1ère ionisation (PI) en eV et type d'interactions privilégiées Tiré des références [36, 37]

Le paramètre thermodynamique de la faisabilité d'un processus chimique est l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction, $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (1.8)$$

Où $\Delta_r H$ est l'enthalpie de la réaction, T est la température en K et $\Delta_r S$ est l'entropie de la réaction. Le terme d'entropie n'est pas facilement accessible et est souvent négligé dans la littérature.[10] L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, est donc le terme pour prédire la faisabilité thermodynamique d'une réaction.

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H(\text{produits}) - \sum \Delta_f H(\text{réactifs}) \quad (1.9)$$

Où $\Delta_f H$ est l'enthalpie de formation des produits et des réactifs de la réaction. Une réaction est dite exothermique lorsque $\Delta_r H < 0$ et endothermique lorsque $\Delta_r H > 0$. Les tables des enthalpies de formation de nombreux ions et composés neutres sont disponibles dans la littérature.[38, 39] Néanmoins ces bases restent encore à compléter pour de nombreux systèmes.

Pour pouvoir lever une interférence, la réaction doit être exothermique ou très légèrement endothermique pour que la thermalisation incomplète du faisceau d'ions suffise à compenser le léger manque d'énergie avec l'un des deux ions et endothermique avec l'autre.

La thermodynamique permet de prévoir si un système ion/interférent/gaz peut permettre de lever l'interférence.

L'enthalpie de réaction permet de connaitre si une réaction est favorable mais ne garantit pas que la réaction ait réellement lieu. L'aspect cinétique des réactions ions-molécules doit être pris en compte, car le temps de séjour des ions dans la cellule pressurisée est très court (inférieur à 1 ms).[10] L'équipe du Pr. Bohme a réalisé la détermination des constantes cinétiques de réaction pour l'ensemble des ions d'éléments stables de la classification périodique avec une douzaine de gaz sur leur SIFT-ICP-MS (c.f. § 1.3.2). [4, 36] La séparation à lieu quand la cinétique de réaction est rapide pour l'un des ion M_1^+ alors que l'autre ion M_2^+ ne réagit pas ou lentement ($k(M_1^+) >> k(M_2^+)$). Une différence de deux ordres de grandeurs doit permettre de supprimer efficacement l'interférence avec le gaz.[10, 30]

Lors de l'interaction entre un ion et une molécule, seule une fraction des collisions est réactive. Une vitesse relative trop faible, un mauvais angle d'impact ou une barrière d'activation peuvent conduire à des collisions non réactives. La notion d'efficacité de réaction permet de rendre compte de cet aspect et est défini comme la probabilité que la réaction ai lieu lors de chaque interaction des réactifs. Cela revient à comparer la constante cinétique de réaction expérimentale, k_r, à la constante cinétique de collision théorique, k_c :

$$\text{Efficacité} = \frac{k_r}{k_c} \qquad (1.10)$$

L'équipe du Pr. Bohme a largement contribué, grâce à leur SIFT-ICP-MS, à déterminer les efficacités de réaction pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique avec un grand panel de gaz.[4, 40-51]

Une très bonne résolution nécessite quatre conditions concomitantes :

- L'analyte ou l'interférent doit réagir rapidement avec le gaz réactant,
- L'ion que l'on cherche à détecter ou l'interférent ne doit pas ou peu réagir avec le gaz réactant,
- La production de nouvelles interférences isobariques au sein de la cellule doit être limitée,
- De multiples collisions entre les ions et le gaz réactant doivent avoir lieu.

La plupart des données cinétiques et thermodynamiques disponibles dans la littérature sont déterminées dans un régime mono-collisionnel et pour des ions thermalisés. Ces deux conditions ne sont pas obtenues dans un ICP-MS usuel puisque les ions subissant de nombreuses collisions dans la cellule, possèdent une énergie pouvant surmonter d'éventuelles barrières endothermiques. La prise en considération de ces deux paramètres doit être prise en compte dans l'étude préliminaire du choix du gaz. L'étude des réactions ions-molécules dans les conditions réelles est donc nécessaire.

Exemples d'application

L'utilisation de la technologie de chambre de collision-réaction a été appliquée à une large variété d'échantillons :

- Echantillons biologiques tels que la nourriture [52-55] le lait maternel ,[56] le sérum sanguin,[57-59] l'urine,[57, 58, 60] le sang.[60-62]
- Echantillons environnementaux tels que l'air,[63] l'eau de mer,[64] l'eau, [65, 66] des sols,[54, 67, 68] des échantillons géologiques,[69-71] des échantillons d'acier[72] et les particules en suspension[73]
- Echantillons nucléaires[3, 34, 74-76]

Dans ce travail de thèse, trois familles d'éléments ont été étudiées : les métaux de transition de la 5ème période, les lanthanides et les actinides. Ces éléments sont présents dans les cibles de transmutation et les combustibles et leurs caractérisations est une donnée importante. Le fer a également été étudié pour permettre sa mesure à l'état d'ultra-traces en levant l'interférence poly-atomique $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$. Le Tableau 1.4 regroupe quelques interférences résolues au moyen de la cellule de collision-réaction.

Interférence	Gaz	Référence
$^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$	He, H_2, He + H_2, CH_4, NH_3	[77, 78]
$^{104}Ru^{+}/Pd^{+}$	COS, NO,	[36]
$^{106,108,110}Pd^{+}/Cd^{+}$	D_2O, COS, NO	[36, 43]
$^{107,108,110}Pd^{+}/Ag^{+}$	C_3H_8, N_2O, NO	[79]
$^{147,148}Sm^{+}/Nd^{+}$	CO_2	[79]
$^{150}Gd^{+}/Sm^{+}/Nd^{+}$	NO	[36, 79]
$^{151,152}Sm^{+}/Eu^{+}$	O_2, D_2O, CO_2, NH_3, CS_2	[36]
$^{154}Dy^{+}/Sm^{+}/Gd^{+}$	N_2O, NH_3	[4, 48, 79]
$^{154,155}Gd^{+}/Eu^{+}$	O_2, D_2O, CO_2, NH_3, CS_2	[36]
$^{238}U^{+}/Pu^{+}$	C_2H_4	[74]
$^{241,242}Am^{+}/Pu^{+}$	NO	[74]

Tableau 1.4 – Exemples d'interférences résolues au moyen de la cellule de collision-réaction d'un ICP-MS pour les interférences Fe^{+}/ArO^{+} et liées aux métaux de transition de la 5ème période, lanthanides et actinides.

Certaines de ces interférences ne présentent aucune donnée thermodynamique ou d'étude théorique disponible dans la littérature. Par exemple, la triple interférence $Sm^{+}/Eu^{+}/Gd^{+}$.

Les débits de gaz dans la cellule de collision-réaction

Les débits de gaz ont été mesurés avec un débitmètre massique calibré pour l'hélium. Les débits réels du gaz X, Φ_X, donnés dans le manuscrit, ont été obtenue par :

$$\Phi_X = f_X \times \Phi_{He} \quad (1.11)$$

A partir de Φ_{He}, le débit de gaz donné par le débitmètre massique, où

$$f_X = \frac{C_{p,He} \times \rho_{He}}{C_{p,X} \times \rho_X} \quad (1.12)$$

est le facteur correctif du gaz X. Il est définit pour une pression (P) et une température (T) donnée : ici T = 298 K et P = 1 atm. C_p, la capacité calorifique, et ρ, la densité du gaz, sont données dans le Tableau 1.5 pour les gaz utilisés dans ce travail de thèse.

Gaz	C_p	ρ	$f_{gaz/He}$
He	5196	0,166	1,000
Ne	1031	0,839	1,000
O_2	929	1,331	0,699
CO	1044	1,165	0,711
CO_2	892	1,840	0,527
NO	1001	1,248	0,692
N_2O	925	1,840	0,508
NH_3	2194	0,715	0,551
CH_4	2377	0,668	0,544
C_2H_4	1732	1,261	0,396
C_3H_8	1906	2,012	0,225
CH_3Cl	886	2,300	0,424
COS	734	2,724	0,432

Tableau 1.5 – Capacité calorifique (C_p) en $J.Kg^{-1}.K^{-1}$, densité du gaz (ρ) en $kg.m^{-3}$, et facteur de conversion des gaz utilisé par rapport à l'hélium ($f_{gaz/He}$). Tiré de la référence [80]

1.3 Les autres ICP-MS

Des ICP-MS possédant d'autres systèmes de séparation des ions ont également vu le jour : ICP-MS à secteur magnétique, SIFT-ICP-MS, ICP-TOF-MS ou ICP-MS triple quad. Ces différents spectromètres de masse seront décrits dans ce paragraphe.

1.3.1 ICP-MS à secteur magnétique

ICP-MS multi collecteur

Dans le cas de l'ICP-MS multi collecteur (Figure 1.12), le quadripôle permettant la séparation des ions suivant leur rapport m/z est remplacé par un secteur magnétique.

Un champ magnétique d'induction B est généré à l'aide d'un aimant permanent pour imposer au faisceau d'ion une trajectoire circulaire. Si le champ magnétique a une direction perpendiculaire à la vitesse de l'ion, celui-ci sera soumis à la force de Lorentz (F_M) d'intensité :

$$F_M = qvB \quad (1.13)$$

avec q = ze la charge de l'ion et v la vitesse de l'ion. L'ion décrira une trajectoire circulaire si la force centrifuge équilibre la force magnétique, permettant d'obtenir la formule de déflexion (Equation (1.14)) des appareils à secteur magnétique :

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2V} \qquad (1.14)$$

avec V le potentiel d'accélération de l'ion. r, le rayon de courbure, est imposé par la courbure du tube. Le spectre de masse est obtenu en faisant varier l'induction du champ magnétique. Une fois séparé suivant leur rapport m/z, les ions atteignent les détecteurs simultanément, présentant un atout lors de l'analyse isotopique.

Il présente l'avantage d'une bien meilleure sensibilité (environ un ordre de grandeur par rapport aux Q-ICP-MS de dernière génération) et est mieux adapté à la mesure des rapports isotopiques. L'appareil est également capable d'effectuer des analyses en pseudo haute résolution puisqu'une résolution de 3 000 est accessible.[81]

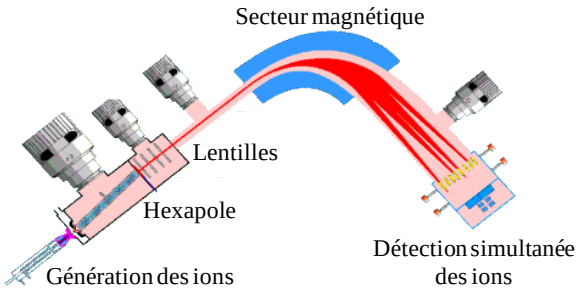


Figure 1.12 – Schéma d'un ICP-MS multi-collecteur (ICP-MS MC VG Instruments Isoprobe-N)

ICP-MS Haute Résolution

Un meilleur pouvoir de résolution est accessible grâce à l'ICP-MS à secteur magnétique et électrique, de type Nier-Johnson inversé, permettant de corriger la non-homogénéité en énergie (Figure 1.13).[82] La précision des masses est améliorée en faisant passer les ions tangentiellement dans un secteur constitué par deux électrodes cylindriques concentriques.

Dans cet appareil, le système d'introduction et la génération du faisceau ionique est identique à celui d'un ICP-MS quadripôlaire. Une lentille d'extraction accélère ensuite les ions par un champ électrique à -2 000 V. Une combinaison de lentilles électrostatiques et de petits quadripôles focalise ensuite le signal. A la sortie du système de focalisation se trouve les fentes de résolutions modifiant physiquement la largueur du faisceau ionique. Le système de fente situé en amont et en aval du filtre de masse permet de sélectionner le pouvoir de résolution de l'instrument. Trois pouvoirs de résolutions sont accessibles : la basse résolution possédant une résolution similaire au quadripôle, la moyenne résolution permettant d'obtenir une résolution maximale d'environ 4 000 et la haute résolution qui accèdent à la résolution maximale de 10 000 de l'instrument. Néanmoins il convient de noter que cela se fait au détriment de la sensibilité puisqu'elle diminue lorsque la résolution augmente (Figure 1.14). Par exemple pour une solution d'1 µg.L^{-1} de cobalt, la sensibilité de l'ion $^{59}Co^{+}$ est de 800 000 cps en basse résolution, 50 000 cps en moyenne résolution (perte de 94 % du signal observé en basse résolution) et 12 000 cps en haute résolution (perte de 98 % du signal observé en basse résolution). Les ions sont ensuite triés en masse par le double filtre

combinant secteurs magnétique et électrique. A la sortie du séparateur en masse, les ions pénètrent dans le système de détection constitué d'un multiplicateur d'électron secondaire.

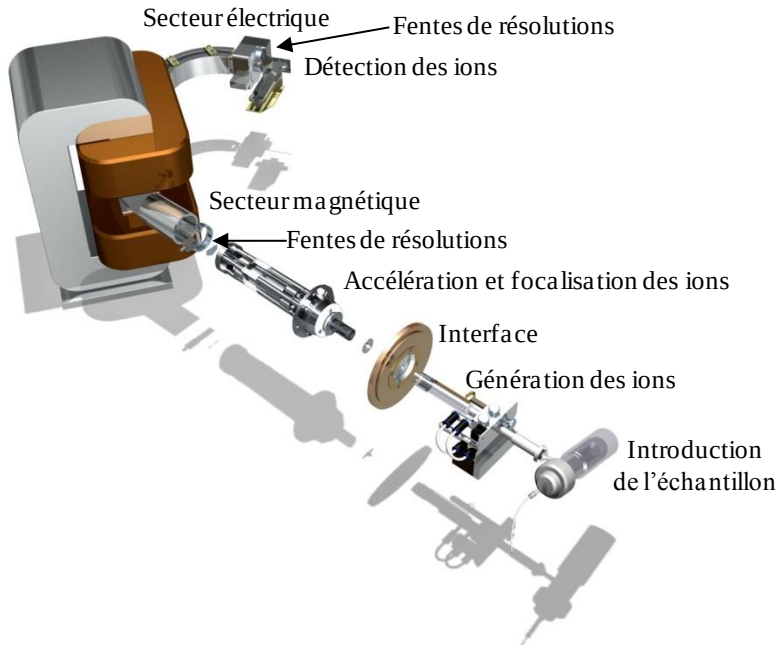


Figure 1.13 – Schéma d'un ICP-MS à secteur magnétique et électrique (SF-ICP-MS Thermo Fisher Scientific Element 2)

Exemples d'applications

La moyenne résolution et de la haute résolution a été appliquées à une large variété d'échantillons : biologiques,[83] environnementaux,[84-89] géologiques[87, 88] ou industrielles.[88, 90] Le Tableau 1.6 regroupe quelques interférences résolues au moyen de la moyenne résolution et de la haute résolution.

Analyte	Interférent	Résolution	Référence
^{27}Al	$^{12}C^{15}N$	1 453	[83]
	$^{13}C^{14}N$	1 085	
^{28}Si	$^{12}C^{16}O$	2 152	[89]
	$^{14}N_2$	1 155	
^{32}S	$^{16}O_2$	1 801	[90]
^{51}V	$^{35}Cl^{16}O$	2 573	[87, 88]
	$^{37}Cl^{14}N$	2 037	
^{52}Cr	$^{40}Ar^{12}C$	2 375	[85, 86]
^{56}Fe	$^{40}Ar^{16}O$	2 500	[84, 85]
^{58}Ni	$^{40}Ar^{18}O$	2 212	[89]
^{75}As	$^{40}Ar^{35}Cl$	7 773	[87, 88]
^{152}Sm	$^{136}Ba^{16}O$	7 504	[88]
^{160}Gd	$^{144}Nd^{16}O$	7 251	[88]

Tableau 1.6 – Exemples d'interférences résolues au moyen de la moyenne résolution et de la haute résolution d'un ICP-MS à secteur magnétique

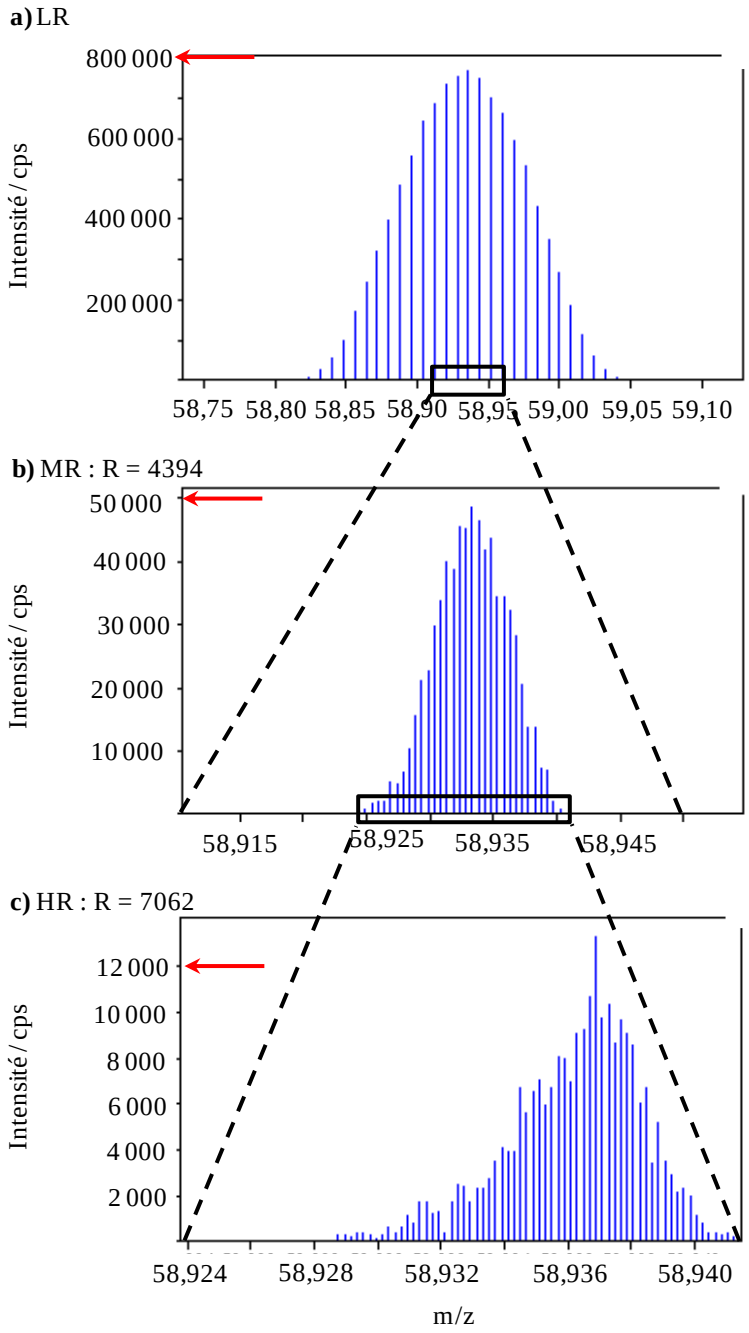


Figure 1.14 – Evolution de la forme du pic et de la perte de signal lors du passage de basse (a), moyenne (b) et haute (c) résolution pour l'isotope ^{59}Co

1.3.2 SIFT-ICP-MS

Le SIFT-MS, « Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry », est un appareil permettant l'étude des aspects fondamentaux de la réactivité des ions à température ambiante (Figure 1.15).

Le principe de l'ICP-SIFT-MS est quasiment identique à celui de l'ICP-MS, à la différence qu'un premier quadripôle permet de sélectionner les ions d'intérêt qui sont ensuite thermalisés à l'aide du gaz hélium. Ce gaz est introduit directement après la source

d'ionisation dans un tube de 80 cm à une pression de 50 Pa. Les ions subissent alors de nombreuses collisions (environ 10^5 collisions) et arrivent thermalisés dans la zone de réaction, située juste après le tube de thermalisation. Leur énergie cinétique est alors très faible (0,04eV) et les ions excités sont ramenés à l'état fondamental. Ce principe permet d'obtenir des données fondamentales sur la réactivité des ions en phase gazeuse. L'appareil est contrôlé par de biais de baies électroniques de commande.[91]

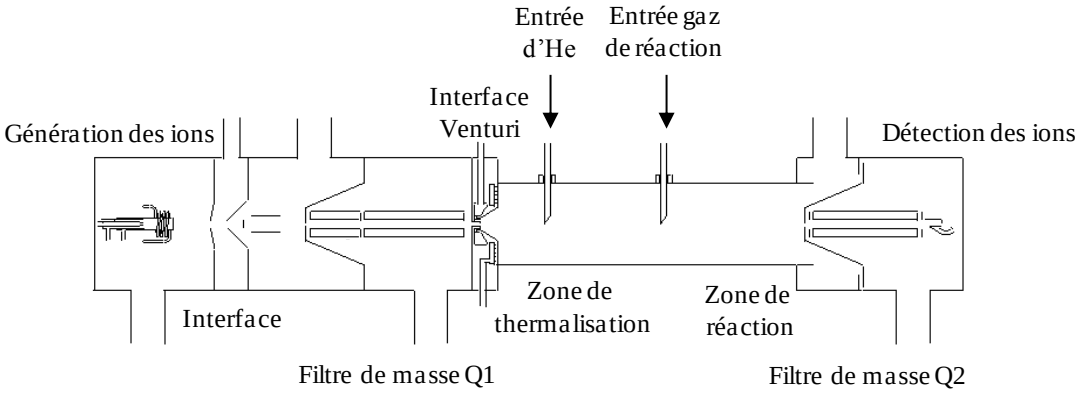


Figure 1.15 – Schéma du SIFT-ICP-MS

Le suivi de l'intensité des différents ions (réactifs et produits) en fonction du débit de gaz réactant injecté permet de remonter aux constantes cinétiques des réactions.[1]

Depuis 2001, le laboratoire du Pr. Bohme a entrepris la détermination des constantes cinétiques de réaction pour l'ensemble des ions de la classification périodique avec une douzaine de gaz. Cela représente environ un millier de réactions.[36]

1.3.3 ICP-MS à temps de vol : ICP-TOF-MS

Actuellement, seul un fournisseur commercialise l'ICP-MS à temps de vol (GBC Scientific Equipment Optimass 9500 ICP-oTOF MS) où l'analyseur quadripolaire du Q-ICP-MS est remplacé par un analyseur à temps de vol (Figure 1.16). Le principe consiste a accéléré à l'aide d'un potentiel connue tous les ions qui acquièrent ainsi la même énergie cinétique. La vitesse des ions dépend du rapport m/z, ainsi pour une distance donnée, tous les ions arriveront au détecteur les uns après les autres. Le rapport m/z est directement mesurable à partir du temps de vol.[92]

Ce type d'instrument possède un pouvoir de résolution, compris entre 500 et 2 000, légèrement supérieur par rapport au Q-ICP-MS et possède des limites de détection légèrement dégradées comparé au Q-ICP-MS.[93] Néanmoins, l'analyse extrêmement rapide et quasi simultanée des différentes masses est un avantage pour la mesure isotopique, [93] et pour la mesure des signaux transitoires lors de couplages chromatographiques.[92, 94, 95]

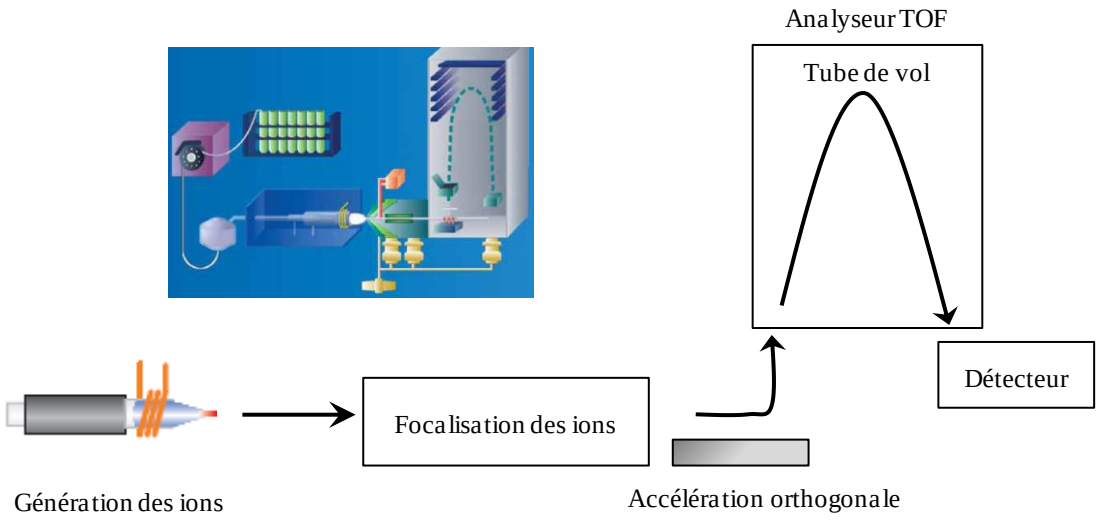


Figure 1.16 – Schéma d'un ICP-TOF-MS

1.3.4 ICP-MS triple quadripolaire

Agilent Technologies a sorti très récemment un nouveau type d'ICP-MS avec un système triple quadripolaire (Figure 1.17).[96] Son principe est très proche de celui de l'ICP-MS simple quadripolaire. Un second quadripôle a été ajouté entre l'interface et la cellule de collision.

Un bruit de fond plus faible et une meilleure sensibilité en abondance (10^{-9}) sont obtenus, comparé à un ICP-MS simple quadripolaire. La sensibilité en abondance correspond à la contribution d'un pic sur les pics voisins et est typiquement de l'ordre de 10^{-6} sur un ICP-MS simple quadripolaire. C'est-à-dire qu'une intensité de 10^{6} cps sur le pic M contribuera à 1 cps sur les pics voisins. Le système de pompage a également été amélioré permettant d'avantage de sensibilité.

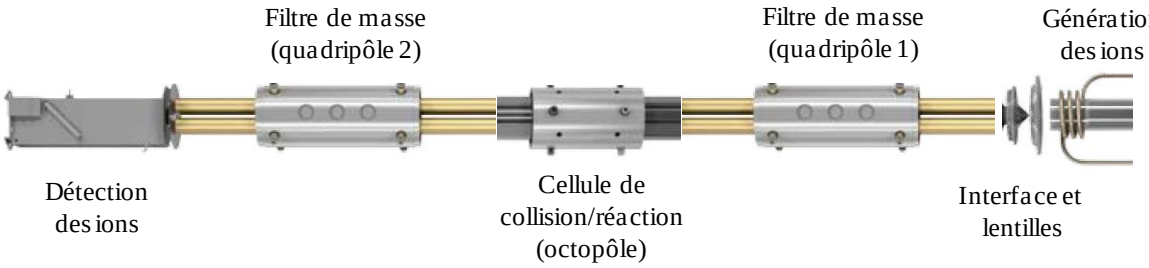


Figure 1.17 – Schéma de l'ICP-MS triple quadripôle (ICP-MS QQQ Agilent technologies 8800)

Il est toujours possible de fonctionner comme un ICP-MS simple quadripolaire, le premier quadripôle placé en amont de la cellule de collision-réaction joue alors le rôle de guide d'ion. Néanmoins différents modes de détection sont maintenant accessibles à l'aide des expériences d'ORS/MS/MS :

Le balayage d'ions produits (Figure 1.18.a) renseigne sur la réactivité d'un isotope particulier. Le premier analyseur sélectionne un ion spécifique qui va réagir dans l'ORS. Les produits de réaction sont analysés par le second analyseur.

Le balayage d'ions précurseurs (Figure 1.18.b) permet de connaitre tous les éléments qui réagissent pour former un produit à une masse précise. Le premier analyseur balaye sur la gamme de masse m/z pendant que le deuxième sélectionne une masse spécifique.

Dans le balayage de produit spécifique (Figure 1.18.c), les deux analyseurs balayent ensemble un même écart de rapport m/z entre l'ion précurseur et le produit formé permettant de connaitre quels éléments forment ce produit spécifique.

Le suivi de réaction sélectionnée (Figure 1.18.d) permet le suivit d'une réaction particulière. Les deux analyseurs sont en mode statique : le premier sélectionne un ion précurseur et le deuxième sélectionne un ion produit spécifique de la réaction.

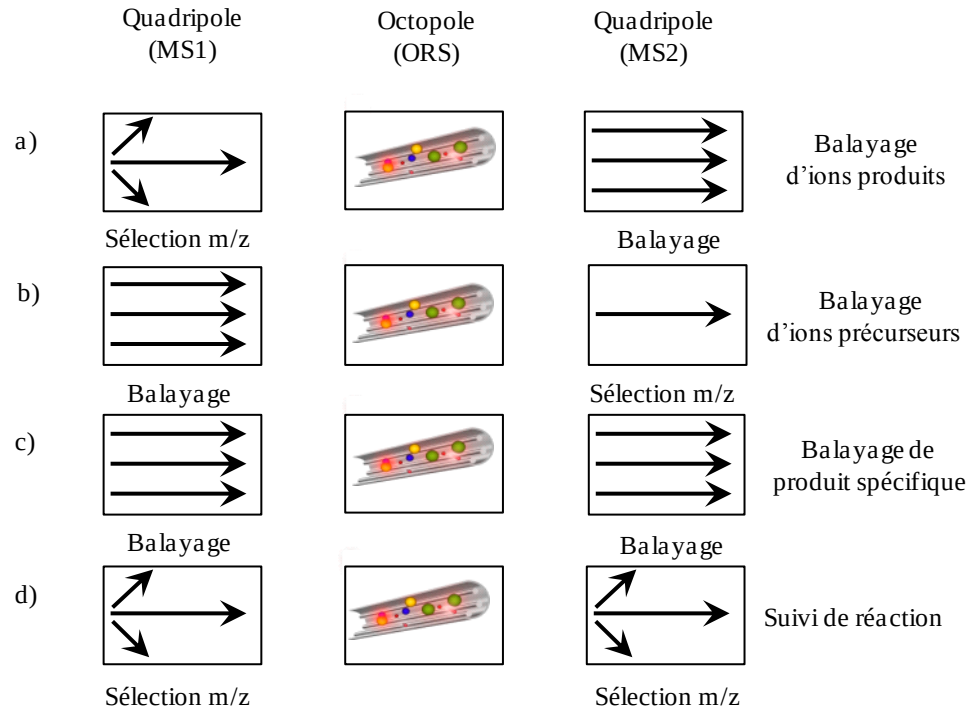


Figure 1.18 – Modes de détection en MS/MS : balayage d'ions produits (a), d'ions précurseurs (b) ou de produits spécifiques (c) et suivit de réaction (d)

La Figure 1.19 présente l'intérêt d'un ICP-MS triple quad pour la mesure de l'ion $^{80}Se^{+}$. Avec un ICP-MS simple quadripôlaire (Figure 1.19.a), l'utilisation d'oxygène dans la cellule de collision-réaction permet de s'affranchir des interférences Ar_2^{+}, Gd^{++} et Dy^{++} présentes à m/z 80. L'ion $^{80}Se^{+}$ est converti en l'espèce $^{80}Se^{16}O^{+}$ dans la cellule et est mesuré à m/z 96. Néanmoins la présence des ions $^{96}Zr^{+}$, $^{96}Mo^{+}$ et $^{96}Ru^{+}$ à m/z 96 interfère la mesure du sélénium sous la forme SeO^{+}. Avec un ICP-MS triple quad (Figure 1.19.b), le premier quadripôle permet seulement aux ions possédant un m/z de 80 de passer dans la cellule de collision-réaction, tous les autres ions sont rejetés. L'ion $^{80}Se^{+}$ est converti en l'espèce

$^{80}Se^{16}O^{+}$ dans la cellule avec O_2 comme gaz de réaction. Le deuxième quadripôle permet la mesure de l'espèce SeO^{+} à la masse 96. Les ions $^{96}Zr^{+}$, $^{96}Mo^{+}$ et $^{96}Ru^{+}$ n'interfèrent plus puisque le premier quadripôle les a rejetés.

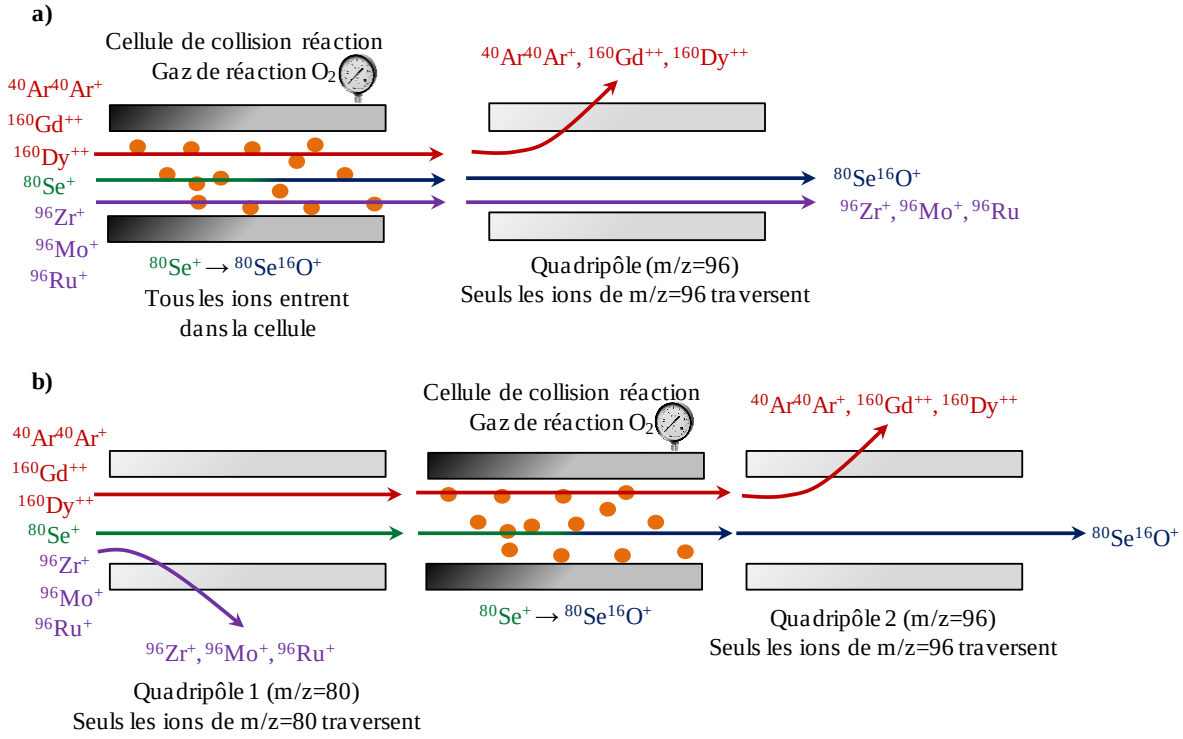


Figure 1.19 – Comparaison de la mesure de l'ion $^{80}Se^{+}$ sur un ICP-MS simple quadripôlaire (a) et un ICP-MS triple quad (b)

1.4 Conditions expérimentale et conclusions

Le Tableau 1.7 récapitule les caractéristiques des trois ICP-MS quadripolaires équipés d'une cellule de collision-réaction et de l'ICP-MS à secteur magnétique utilisés lors de ce travail de thèse.

Trois ICP-MS quadripolaires (Q-ICP-MS) équipés d'une cellule de collision-réaction ont été utilisés pendant ce travail de thèse : le Perkin Elmer Elan DRC e, le Thermo Fischer Scientific X serie et l'Agilent 7700x. Deux versions du X serie ont été utilisées, le X Serie I et le X serie II. L'X serie I est nucléarisé afin de pouvoir travailler avec des solutions radioactives. Afin de confronter les résultats obtenus grâce à l'utilisation de la cellule de collision-réaction, un ICP-MS à secteur magnétique (Thermo Fischer Scientific Element 2) a également été utilisé.

L'ICP-MS quadripolaire est une technique de pointe pour l'analyse multi-élémentaire à l'état de traces et d'ultra-traces. Sa principale limitation provient des interférences non spectroscopiques et spectrales. Ces dernières résultent de la détection par le spectromètre de masse de deux espèces différentes dont les rapports m/z sont trop proches pour être résolus. Parmi les méthodes de résolutions d'interférences (équation d'interférences, plasma froid, haute résolution via un ICP-MS à secteur magnétique) la cellule de collision-réaction apparait comme un moyen flexible et bon marché pour résoudre les interférences isobariques et poly-

atomiques. L'introduction d'un gaz dans la cellule permet d'interagir avec le faisceau d'ions et de lever les interférences. Une différence de réactivité entre l'analyte et les interférents est toujours à l'origine de la résolution d'interférence.

Le choix du gaz est crucial pour permettre la levée d'interférences. Les données disponibles sur le SIFT-ICP-MS permettent d'obtenir des données fondamentales sur les réactivités des ions lorsque ceux-ci sont thermalisés. Les données thermodynamiques ou les études de chimie théorique peuvent également guider le choix du gaz réactif. Néanmoins, ces données ne sont pas toujours disponibles et une étude théorique est alors intéressante pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la résolution d'interférences.

	Elan DRC e *(Perkin Elmer)*	**X7 serie II** *(Thermo Fisher)*	**7700x** *(Agilent)*	**Element 2** *(Thermo Fisher)*
Cellule de collision-réaction				
Géométrie	Quadripôle	Hexapôle	Octopôle	-
Paramètres ICP				
Puissance RF	1100 W	1250 W	1550 W	1200 W
Débit gaz plasmagène	15 $L.min^{-1}$	14 $L.min^{-1}$	15 $L.min^{-1}$	16 $mL.min^{-1}$
Débit gaz auxiliaire	1,2 $L.min^{-1}$	0,75 $L.min^{-1}$	0,90 $L.min^{-1}$	0.80 $mL.min^{-1}$
Débit gaz de nébulisation	0,91 $L.min^{-1}$	0,84 $L.min^{-1}$	1.05 $L.min^{-1}$	1.20 $mL.min^{-1}$
Ecran	Sans	Avec ou sans	Avec ou sans	Avec
Spectromètre de masse				
Analyseur	Quadripôle	Quadripôle	Quadripôle	Secteur magnétique
Cône sampler	Ni Ø1mm	Ni Ø1mm	Ni Ø1mm	Ni Ø1,1mm
Cône skimmer	Ni Ø0,7mm	Ni Ø0,7mm	Ni Ø0,7mm	Ni Ø0,8mm
Paramètres d'acquisition				
Mode d'acquisition	Quantitatif	Quantitatif	Quantitatif	Quantitatif
Nombre de réplique	10	10	10	10
Mode de collection des ions	Comptage d'ions	Comptage d'ions	Comptage d'ions	Comptage d'ions
Temps de mesure par masse (s.)	3	3	3	3
Système d'introduction de l'échantillon				
Type de nébuliseur	Concentrique	Concentrique	Concentrique	Concentrique
Type de chambre de nébulisation	Chambre de Scott	A bille d'impact	Chambre de Scott	Chambre de Scott

Tableau 1.7 – Principales caractéristiques de fonctionnement des quatre ICP-MS

2 La chimie quantique

Les calculs de chimie quantique peuvent aider à interpréter, comprendre et prédire les résultats expérimentaux en phase gazeuse et dans la cellule de collision-réaction des ICP-MS.[1, 3, 97, 98] Ces calculs consistent à résoudre l'équation de Schrödinger essentiellement pour les électrons de valence qui sont responsables des propriétés chimique. L'absence de solution analytique à cette équation pour les systèmes comportant plus d'un électron nécessite le développement d'approximations et de concepts, notamment les orbitales moléculaires.

L'objectif de ce chapitre est une description des concepts de la chimie quantique appliqués aux complexes que nous avons étudiés en phase gazeuse, notamment le chemin de réaction d'un cation lanthanide avec la molécule d'ammoniac. Les différents points abordés dans ce chapitre proviennent des livres de Jean-Louis Rivail,[99] de Christopher J. Cramer,[100] et des cours de Patrick Chaquin.[101]

Ce chapitre présente dans un premier temps l'architecture moléculaire de la matière avec les notions de configuration électronique, de structure de Lewis, de liaison covalente et d'hybridation des orbitales pour finir ensuite sur la description quantique de l'atome et de petites molécules. Ainsi, nous commençons par une description qualitative, parfois historique pour ne passer qu'ensuite au quantitatif qui justifie et donne leur bases à ces notions qualitatives. Dans une seconde partie, les différentes méthodes de calculs utilisées lors de ce travail de thèse seront abordées. Enfin, un exemple de calcul quantique d'une molécule simple, l'ammoniac, sera détaillé.

2.1 Architecture moléculaire de la matière

2.1.1 La classification périodique des éléments

Le tableau périodique des éléments représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant et organisés en fonction de leurs propriétés chimiques. Cette classification s'est ensuite révélé refléter les configurations électroniques, mettant ainsi en évidence qu'elles sous-entendent les propriétés chimiques.

2.1.1.1 Historique

La première tentative de classification moderne des éléments chimiques revient au chimiste allemand Döbereiner en 1817. Il proposa une classification en forme de triades d'éléments aux propriétés semblables comme les halogènes, les métaux alcalins ou les métaux alcalino-terreux.

En 1863, le chimiste anglais Newlands proposa une classification basée sur la masse de l'élément et suggéra que le huitième élément qui suit un élément donné ressemble au premier (comme les octaves en musique). La périodicité des éléments semblables à intervalles

réguliers conduit au nom de tableau périodique. Cette loi ne peut toutefois être appliquée au-delà du calcium et fut critiquée comme étant trop arbitraire, artificielle et compliquée.

En 1869, le chimiste allemand Meyer découvrit la périodicité de nombreuses propriétés en fonction de la masse des éléments.

C'est au chimiste russe Mendeleïev que revient le mérite d'avoir structuré une classification cohérente de l'ensemble des éléments. Les éléments sont placés suivant les masses atomiques croissantes et une tendance concernant les propriétés des éléments se dégagent à plusieurs reprises. La première version du tableau périodique fut présentée en 1869.

La disposition moderne du tableau périodique revient au chimiste américain Seaborg, prix Nobel (en 1951) pour sa découverte du plutonium et d'autres transuraniens.[102] C'est lui, en effet, qui a eu l'idée que les actinides forment une famille d'éléments chimiques de la même manière que les lanthanides.[103]

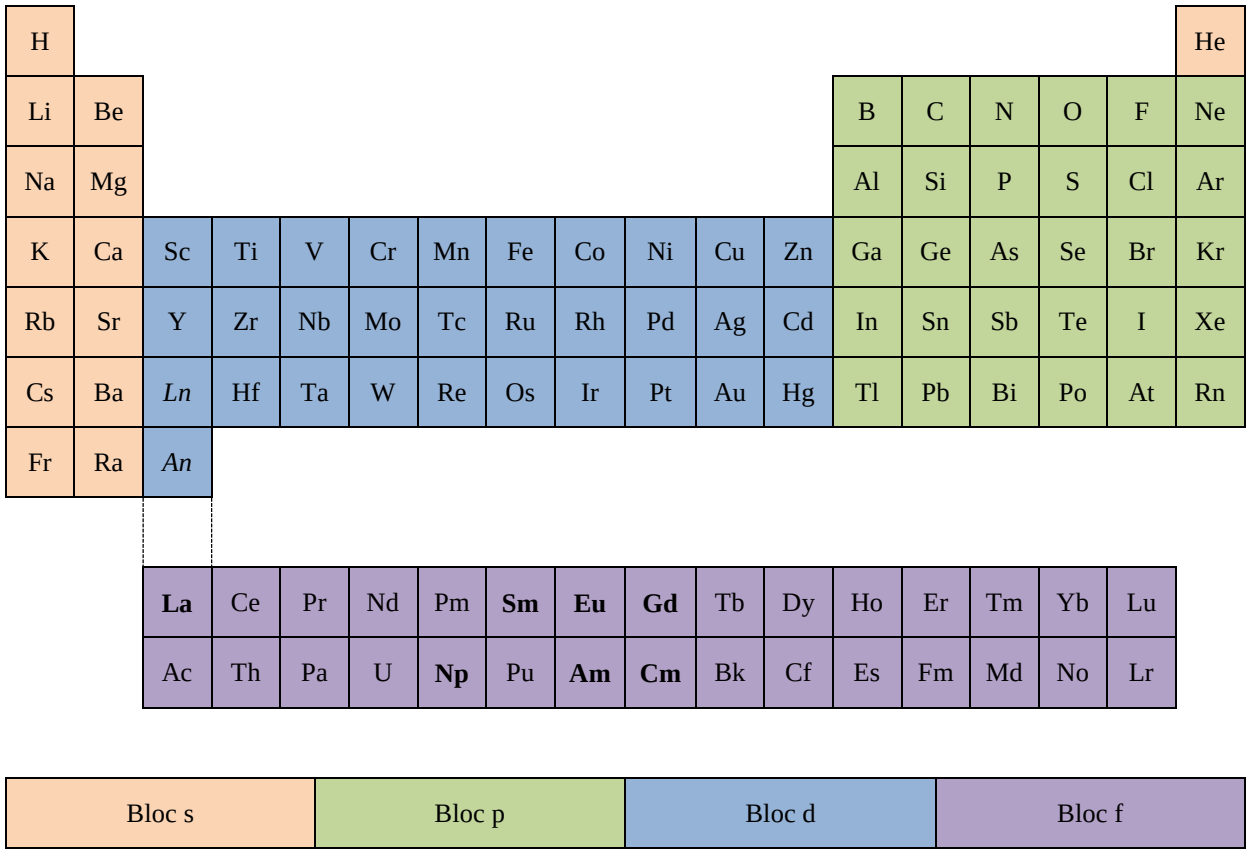


Figure 2.1 – Tableau périodique des éléments
Les éléments en gras sont ceux étudiés ici par mécanique quantique.
L'abréviation Ln correspond aux lanthanides et Ac aux actinides

2.1.1.2 Classification

Les éléments de propriétés chimiques voisines sont dans une même colonne appelée groupe ou famille chimique. Les lignes horizontales sont appelées périodes. Il est possible de faire apparaitre une structure de blocs dans le tableau périodique correspondant au remplissage progressif des sous-couches électroniques s, p, d et f (Figure 2.1) par ce qu'on appelle les électrons externes, on dit aussi électrons de valence. Ces analogies entre propriétés chimiques des éléments, viennent ainsi de leur structure électronique (voir ci-dessous § 2.1.2) dont la description quantitative à l'aide de la mécanique quantique (§ 2.1.3) permet de comprendre l'origine de la classification périodique : s, p, d, f, g... sont, par exemple, des fonctions (harmoniques sphériques) solution de l'équation de Schrödinger (§ 2.1.3.1) pour l'atome d'hydrogène.

Les lanthanides (que nous notons Ln) sont les éléments de La à Lu et les actinides (que nous notons An) de Ac à Lr, des $6^{ème}$ et $7^{ème}$ lignes respectivement de la classification périodique (Figure 2.1) correspondant au remplissage des sous-couches électroniques respectivement 4f et 5f. Ils sont également appelés éléments f. Quand la couche externe est complète, la structure électronique est très stable ce qui explique que les éléments de la troisième colonne (auxquels nous nous intéresserons) sont généralement stables sous forme de tri-cations (Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}). Mais, en ICP-MS, ils seront générés sous forme de mono-cations, avec ainsi deux électrons supplémentaires qu'ils ont tendance à perdre, ce qui explique leur réactivité ; il faudra toutefois étudier en détail leur configuration électronique pour comprendre la différence de réactivité au sein des ions Ln^{+}, et ainsi la sélectivité de l'ammoniac.

2.1.2 Structure électronique et géométrie des molécules

2.1.2.1 La liaison covalente

Les électrons de valence interviennent essentiellement dans la liaison chimique. Le chimiste américain Lewis a proposé, avant l'introduction de l'équation de Schrödinger, une représentation permettant de symboliser la structure électronique externe des atomes composant une molécule.[104] Cette notation indique sur chaque atome les paires libres et liées, les électrons célibataires, les lacunes électroniques et les charges (Figure 2.2). La liaison dans une molécule est représentée par un tiret. Cette représentation distingue les doublets liants qui sont « partagés » entre deux et seulement deux atomes et les doublets non liants localisés sur un seul atome.

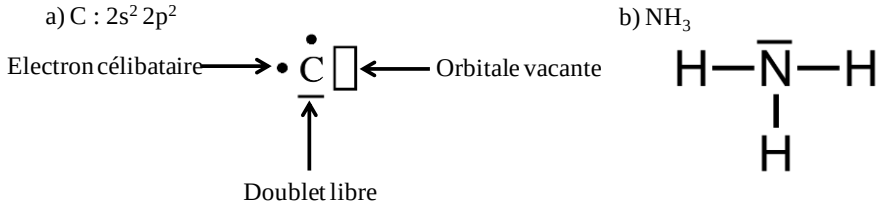


Figure 2.2 – Notation de Lewis de l'atome de carbone (a) et de la molécule d'ammoniac (b)

La liaison covalente se forme ainsi par de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires électroniques entre deux atomes. Selon la règle de l'octet, lors de la formation d'une liaison covalente chaque atome du bloc p, tend à avoir la structure électronique du gaz rare le plus proche et acquière une couche électronique externe en $ns^2\ np^6$. Un élément du bloc p tend ainsi à avoir 8 électrons dans sa couche de valence en représentation de Lewis.[105] Cette règle n'est pas systématiquement respectée, notamment lorsqu'il y a une lacune électronique sur l'atome ou lorsqu'un réarrangement électronique est possible pour augmenter la valence.

Selon la définition de l'IUPAC, lorsque les forces agissant entre deux atomes ou groupes d'atomes conduisent à la formation d'une entité moléculaire stable indépendante, une liaison chimique est considérée comme existante entre ces atomes ou groupes.[106] La liaison chimique se manifeste aussi par le spectre infrarouge car il traduit les vibrations des atomes et ainsi les forces qui les lient entre eux. Pour une paire d'atomes données, plus grande est la force de liaison, plus courte est la liaison. Les liaisons chimiques les plus fortes sont les liaisons covalentes où une paire d'électron est commune entre les deux atomes liés. On connait des liaisons simples (une paire d'électrons en commun), double (deux paires) et triple (trois paires), en chimie organique et organo-métallique.

Deux possibilités pour la formation des liaisons peuvent être envisagées :

- Les deux atomes apportent chacun un électron qu'ils mettent en commun pour former la liaison chimique



(2.1)

- L'un des atomes dispose d'une paire libre qu'il « partage » avec un atome ayant une lacune électronique : ce type de liaison est appelé liaison dative



(2.2)

Les lois de la mécanique quantique décrivent les électrons dans le complexe A-B final à partir des seuls données du nombre d'électrons (c'est en ce sens qu'on parle de "calcul ab initio") : point n'est besoin de savoir si un électron venait de A ou B, c'est même impossible une fois le complexe formé (car les électrons sont indiscernables). Cette distinction entre liaison dative ou non, est donc arbitraire : c'est un moyen commode pour expliquer la formation du complexe (AB) à partir de la réactivité de ses constituants (A et B) dans leur configuration électronique habituelle. Cette décomposition n'est toutefois pas unique, par exemple $LaNH^+$ peut aussi bien se décomposer en $La^+ + NH_3 - H_2$ (correspondant à une réaction observée par spectrométrie de masse), voir § 4.4.4.2, qu'en $La^{3+} + H^+ + N^{3-}$ (où chaque atome aurait le degré d'oxydation lui conférant le même nombre d'électrons que le gaz rare le plus proche).

La réaction (2.2) est une réaction acide-base de Lewis. Un acide de Lewis (□B) est une entité moléculaire capable d'accepter des paires d'électrons, alors qu'une base de Lewis (A|) est une entité moléculaire susceptible de donner des paires d'électrons. En 1963, le chimiste

américain G. Pearson a introduit le principe HSBA (principe des acides et bases durs et mous) en classant les acides et bases de Lewis en acides et bases « durs » et « mous ».[106-109] Le principe général est : « les acides durs ont tendance à s'associer aux bases dures tandis que les acides mous ont tendance à s'associer aux bases molles ». Les électrons et les orbitales d'un acide/base mou sont suffisamment peu retenus par le noyau pour qu'au moins un électron puisse être transféré vers un atome accepteur avec création d'une liaison covalente décrite à l'aide d'une orbitale de liaison construite à partir d'orbitales des deux atomes qui se recouvrent suffisamment. Au contraire, un ion dur possède essentiellement une charge localisée et est de petite taille avec une charge élevée : ses orbitales sont trop bien retenues par le noyau, pour être (facilement) mises en commun avec celles d'atomes voisins. Ce principe permet la prévision de réactions à partir de données purement qualitatives.

Une liaison covalente est caractérisée par la longueur et l'énergie de liaison. La longueur de liaison correspond à la distance séparant les noyaux des atomes liés. L'énergie de liaison correspond à l'énergie à fournir pour obtenir les atomes isolés à partir des atomes liés (Equation (2.3)).

$$X\text{-}X \rightarrow X^{\bullet} + X^{\bullet} : E_l(X\text{-}X) \qquad (2.3)$$

L'énergie de la liaison augmente lorsque la multiplicité de la liaison augmente. Inversement la longueur de liaison diminue lorsque l'ordre de la liaison augmente. Une liaison double fait de l'ordre de 86 % de la longueur d'une liaison simple. Une triple 78 % de la longueur d'une simple (Tableau 2.1).

Liaison	d	%	Liaison	d	%
$H_3C\text{-}CH_3$	1,53	100	C-N	1,47	100
$H_2C{=}CH_2$	1,34	88	C=N	1,27	86
HC≡CH	1,20	78	C≡N	1,13	77

Tableau 2.1 – Comparaison des distances de liaison.
Distance C-C dans C_2H_6 tirée de [110], C=C dans C_2H_4 tirée de [111],
C≡C tirée de [112], C-N et C=N dans DBN tirée de [113] et
N dans la benzonitrile tirée de [113]

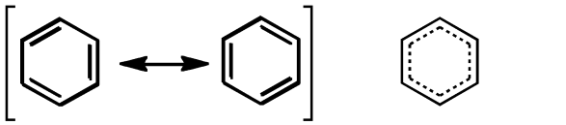


Figure 2.3 – Représentation des formes mésomères du benzène

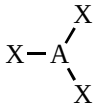
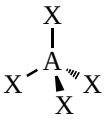
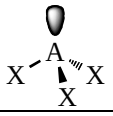
Il est parfois possible d'écrire plusieurs formules de Lewis pour un même assemblage d'atomes. La molécule n'est pas décrite par une seule de ces formes, appelée forme limite, mais par un hybride appelé hybride de résonance. L'ensemble de ces représentations de Lewis pour une espèce chimique définit l'ensemble des formes mésomères (Figure 2.3). Les formes mésomères et de résonances ont fait l'objet de nombreuses études et polémiques.[114] Jusqu'à la fin des années 1940, Pauling défendit que les molécules oscillait entre les formes

limites. Wheland militât que les formes limites ne sont que des fonctions mathématiques dont seule la combinaison correspond à une réalité.

2.1.2.2 Géométrie des molécules

La structure de Lewis permet de décrire la nature des liaisons dans un composé mais ne permet pas de déterminer sa géométrie. Gillespie *et al.* ont introduit la théorie VSEPR, « Valence Shell Electron Pairs Repulsion », qui s'inscrit dans la poursuite des idées de Lewis sur la liaison chimique.[115, 116] La géométrie d'une molécule n'est pas imposée par le nombre de liaison échangé par un atome A mais par la configuration électronique de sa couche de valence. L'atome A est lié par *n* atomes X et il reste *p* paires libres sur l'atome A. La molécule peut s'écrire AX_nE_p. La géométrie minimise l'énergie potentielle électrostatique de l'ensemble en limitant les répulsions électrostatiques entre les paires libres et les liaisons (Tableau 2.2).

$$1\ \text{OA}\ 2s + 3\ \text{OA}\ 2p \rightarrow 4\ \text{OA hybrides "}sp^3\text{"} \qquad (2.4)$$

n + p	n	p	Géométrie	Structure	Exemples
2	2	0	Linéaire	X—A—X	CO_2, $LaNH^+$
3	3	0	Triangulaire		BF_3, $LaNH_2^+$
4	4	0	Tétraédrique		CH_4, $LaNH_3^+$
4	3	1	Pyramide à base triangulaire		NH_3

A : Doublet non liant A-X : Doublet de liaison

Tableau 2.2 – Extrait de la table VSEPR [115]

2.1.2.3 Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

La théorie de l'hybridation des orbitales atomiques permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules comme CH_4. La configuration électronique du carbone ($2s^22p^2$) ne devrait autoriser la formation que de deux liaisons covalentes puisque les OA 2p possèdent deux électrons célibataires. Cependant CH_2 est très instable et ce raisonnement n'explique pas la formation de CH_4. Un raisonnement faisant intervenir un état excité (promotion d'un électron s dans une orbitale p vide) n'explique pas non plus sa formation puisque d'après les résultats expérimentaux les quatre liaisons C-H sont identiques (longueur de liaison, énergie, forme des orbitales).

Une manière de répondre au problème est l'hybridation des orbitales introduite par Pauling.[117] Les OA 2s et 2p du carbone sont très proches en énergie et vont s'hybrider pour donner un nouveau jeu d'orbitales appelées orbitales atomiques hybrides :

Une fois les quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 construites, la construction de la molécule de méthane est réalisée en unissant chaque OA hybride sp^3 à une orbitale 1s, provenant d'un atome d'hydrogène, porteur d'un électron célibataire. Allié à la théorie VSPER, cette méthode explique qualitativement la géométrie de coordination des éléments p puisque qu'il n'y a que 3 hybridations possible, sp^3 (tétraèdre), sp^2 (plan) et sp (linéaire), pour la 2ème ligne du tableau périodique (Tableau 2.3).

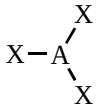
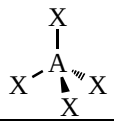
Orbitales hybrides	Géométrie		Type de molécule
sp	Linéaire	X—A—X	AX_2 (C_2H_2)
sp^2	Triangulaire		AX_3 (C_2H_4)
sp^3	Tétraédrique		AX_4 (CH_4)

Tableau 2.3 – Géométrie possible pour les différentes hybridations des éléments p de la 2ème période

2.1.3 La description quantique

La mécanique classique est inadaptée pour l'étude des interactions entre les électrons et les noyaux. Les lois de la mécanique quantique, apparues dans les années 1920, permettent de mieux comprendre le comportement des électrons dans les molécules.

2.1.3.1 Notions de mécaniques quantiques

La chimie quantique donne la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger :[118]

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.5}$$

avec H, l'hamiltonien non relativiste du système représente son énergie. Il comprend un opérateur d'énergie cinétique électronique, un opérateur d'énergie potentielle exprimant l'interaction d'un électron avec le potentiel électrostatique nucléaire et un opérateur d'énergie potentielle exprimant la répulsion entre électrons. Ψ est la fonction d'onde décrivant le système et E représente l'énergie totale du système. Une telle équation (2.5) mathématique, s'appelle équation aux valeurs propres, où Ψ est fonction propre de l'opérateur (H) et E sa valeur propre associée.

La fonction d'onde est la représentation de l'état quantique d'une particule et n'a aucune réalité physique. Le carré de sa norme représente la probabilité de trouver la particule dans un volume dV :

$$\frac{dP}{dV} = |\Psi|^2 \tag{2.6}$$

avec

$$\int_{espace} |\Psi|^2 \, dV = 1 \qquad (2.7)$$

La relation (2.7) est la condition de normalisation signifiant que la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace est 1. Les points d'espaces où la densité de probabilité de trouver l'électron est nulle sont appelés des nœuds.

Résoudre l'équation de Schrödinger (Equation (2.5)) revient à déterminer les couples (Ψ, E) de fonction d'onde propre et énergie correspondante, solutions de cette équation tout en respectant la condition de normalisation (Equation 2.7). Ses solutions pour un atome hydrogénoïde (atome à un seul électron) sont des fonctions appelées harmoniques sphériques, définies à l'aide des trois nombres quantiques *n*, *l* et m_l.

2.1.3.2 Configuration électronique des atomes

L'électrostatique classique ne permet pas de décrire le comportement des électrons dans les atomes, ni dans les molécules covalentes : il faut faire appel à la mécanique quantique ; ainsi les électrons sont décris par une (fonction d') onde. Le principe d'incertitude, introduit par Heisenberg en 1927,[99] énonce que la position de l'électron autour du noyau ne peut être connu précisément. Seule la probabilité de trouver l'électron dans une région autour du noyau est calculable. Cette zone de forte probabilité est reflétée par la fonction d'onde (dont le carré donne la densité électronique). Elle se construit à partir d'orbitales atomiques (OA) chacune caractérisée par trois nombre quantique, n, l et m_l :

- Le nombre quantique principal, *n*, désigne la couche électronique. Il prend toutes les valeurs entières : n = 1, 2, 3, 4, …
- Le nombre quantique secondaire ou azimutal, *l*, détermine la forme spatiale de l'orbitale. Il prend toutes les valeurs entières entre $0 < l < n - 1$. A chaque valeur de *l* correspond une lettre minuscule : s (*l* = 0), p (*l* = 1), d (*l* = 2), f (*l* = 3), g (*l* = 4)… *l* définit une sous-couche électronique.
- Le nombre quantique magnétique, m_l, caractérise l'orientation spatiale des orbitales. Il prend toutes les valeurs entières entre $-l < m_l < l$. Par exemple pour n = 4, si *l* = 0, il y a une seul orientation (m_l = 0) correspondant à l'orbitale 4s, si *l* = 1, il y a trois orientation possible (m_l = -1, 0 ou 1) correspondant aux orbitales $4p_x$, $4p_y$ et $4p_z$. Il y a ainsi $|2l+1|$ orbitales d'un type donné, le type (s, p, d, f, g...) étant déterminé par la valeur de *l*.

Ces trois nombres quantiques représentent une orbitale de l'atome hydrogénoïde, fonction propre de l'hamiltonien. Cette équation ne pouvant être résolue analytiquement dans le cas où le système comprend plus d'un électron, la résolution se fait par approximations successives à partir des solutions de l'atome hydrogénoïde, c'est la raison pour laquelle on parle encore des électrons s, p, d, f, g... dans toute molécule. Les harmoniques sphériques solutions de l'équation de Schrödinger, sont, en effet, les orbitales de l'atome hydrogénoïde ; ce sont les fonctions s, p, d, f, g...

A tout nombres quantiques (n, l, m_l), correspond une OA qui décrit au maximum deux électrons. Néanmoins deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli).[99, 119] Un quatrième nombre quantique différencie les deux électrons : le nombre quantique magnétique de spin, m_s, qui peut prendre deux valeurs $m_s = \pm½$ (Figure 2.4). Les électrons sont nommés alpha ($m_s = +½$) ou beta ($m_s = -½$).

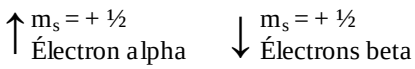


Figure 2.4 – représentation des électrons alpha et beta

La multiplicité de spin

$$S = 2s + 1 \qquad (2.8)$$

(où s est la somme des valeurs de m_s du système considéré) est le nombre de configurations électroniques dont les trois premiers nombres quantiques sont égaux. Tout électron est caractérisé par quatre nombres quantiques ; les trois premiers caractérisent son orbitale atomique, souvent symbolisée par une case ou par un trait horizontale, le spin étant représenté une flèche verticale (Figure 2.5).

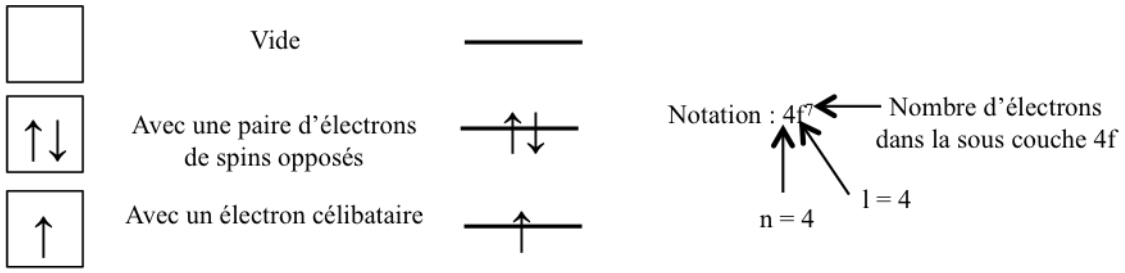


Figure 2.5 – Schéma de remplissage d'une OA et notation d'une sous-couche

Quand une orbitale atomique est doublement occupée, on dit que les électrons y sont appariés et ils sont alors de spins opposés. On parle d'électron célibataire quand il n'est pas apparié. Quand tous les électrons sont appariés, s = 0 et S = 1, et il n'y a qu'un seul état quantique pour des valeurs données des trois premiers nombres quantiques. Cet état est appelé singulet. S'il y a un électron célibataire la multiplicité vaut 2 et l'état est dit doublet. L'état est appelé triplet pour S = 3, et ainsi de suite.

Les sous-couches et les couches sont remplies par ordre croissant d'énergie en suivant la règle (empirique) de Klechkowsky (« Aufbau principle » en anglais) : l'ordre de remplissage se fait par « n + l » croissant, puis, si deux sous-couches ont même « n + l », c'est la sous-couche de nombre quantique principale (n) le plus faible, qui est rempli la première (Figure 2.6).

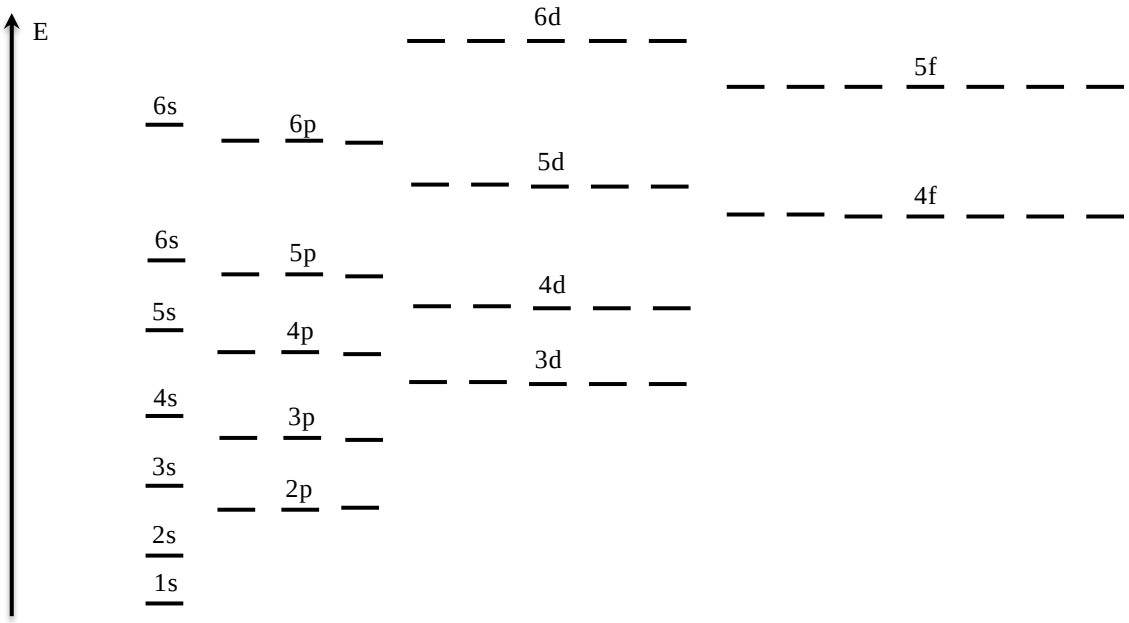


Figure 2.6 – Ordre de remplissage des OA des sous couches électroniques suivant la règle de Klechkowsky Echelle d'énergie arbitraire

La règle de Hund précise le remplissage des OA par les électrons.[99, 120, 121] Dans une même sous-couche comportant plusieurs OA de même énergie (on dit dégénérées), les électrons occupent le maximum d'OA avant de s'apparier (Figure 2.7).

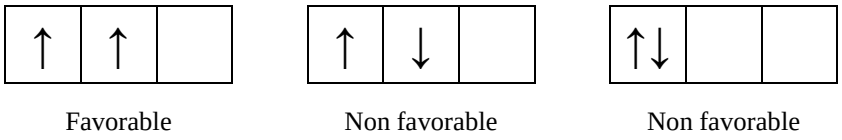


Figure 2.7 – Etat fondamentale pour la configuration électronique $2p^2$

Il existe néanmoins des exceptions à la règle de remplissage des OA. En particulier, les orbitales dégénérés à demi remplies ou saturées sont plus stables que le laisse prévoir la règle de Klechkowsky. Par exemple la configuration électronique du cuivre ($_{29}$Cu) est $4s^1\ 3d^{10}$ et non $4s^2\ 3d^9$. Les exceptions sont d'autant plus nombreuses que les énergies des électrons des orbitales externes sont proches, c'est notamment le cas de lanthanides : $_{57}$La($5d^1\ 6s^2$), $_{58}$Ce ($4f^1\ 5d^1\ 6s^2$), $_{64}$Gd($4f^7\ 5d^1\ 6s^2$) et d'actinides : $_{90}$Th ($6d^2\ 7s^2$), $_{91}$Pa ($5f^2\ 6d^1\ 7s^2$), $_{92}$U ($5f^3\ 6d^1\ 7s^2$), $_{93}$Np ($5f^4\ 6d^1\ 7s^2$), $_{96}$Cm ($5f^7\ 6d^1\ 7s^2$), en plus de $_{57}$La, $_{64}$Gd et $_{89}$Ac déjà signalés. Les éléments d'une même colonne de la classification périodique ont généralement même structure électronique externe, par exemple: Sc ($3d^1\ 4s^2$), Y ($4d^1\ 5s^2$), La ($5d^1\ 6s^2$) et Ac ($6d^1\ 7s^2$).

Les électrons des couches internes, ou électrons de cœur, sont trop proches du noyau de l'atome pour participer à l'établissement des liaisons chimiques. Seuls les électrons des couches externes, ou électrons de valence, participent aux réactions chimiques. Ils sont moins liés énergétiquement au noyau que les électrons de cœur.

2.1.3.3 Partie radial et angulaire des orbitales atomiques

Une OA, caractérisé par les trois nombres quantiques *n*, *l* et m_l, est une fonction mathématique, solution de l'équation de Schrödinger (Equation (2.5)) relative à un hamiltonien mono-électronique. La fonction d'onde est décomposée en un produit de deux fonctions pour résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r) \times Y(\theta,\varphi) \qquad (2.9)$$

Avec R(r) la partie radiale et Y(θ, φ) la partie angulaire de la fonction d'onde. La position de l'électron est exprimée en coordonnées sphérique (r, θ, φ). La partie radiale détermine la probabilité de trouver l'électron à une distance comprise entre r et r + dr du noyau et fait intervenir le nombre quantique principal *n*. La partie angulaire renseigne sur les régions de probabilité présence angulaire l'électron et fait intervenir le nombre quantique secondaire *l* dont la valeur détermine le nombre (|2*l*+1|) et le type (s, p, d, f, g...) de cette partie angulaire.

Les OA du type s ont une symétrie sphérique : elles ne dépendent pas de (θ, φ). Les OA de type p ont une symétrie axial et sont aux nombres de trois. Les OA de type d sont au nombre de cinq alors qu'il y a sept OA de type f. On représente les orbitales par leur surface d'isovaleurs (Figure 2.8). Les lobes sont colorés correspondants au signe + et – de la fonction d'onde associée. Ceci est important pour l'étude du recouvrement des OA lors de la formation d'une liaison chimique entre deux atomes. C'est la raison pour laquelle on représente les OA (qui n'indiquent que qualitativement dans quelles régions de l'espace se trouvent les électrons) et non la densité électronique associée.

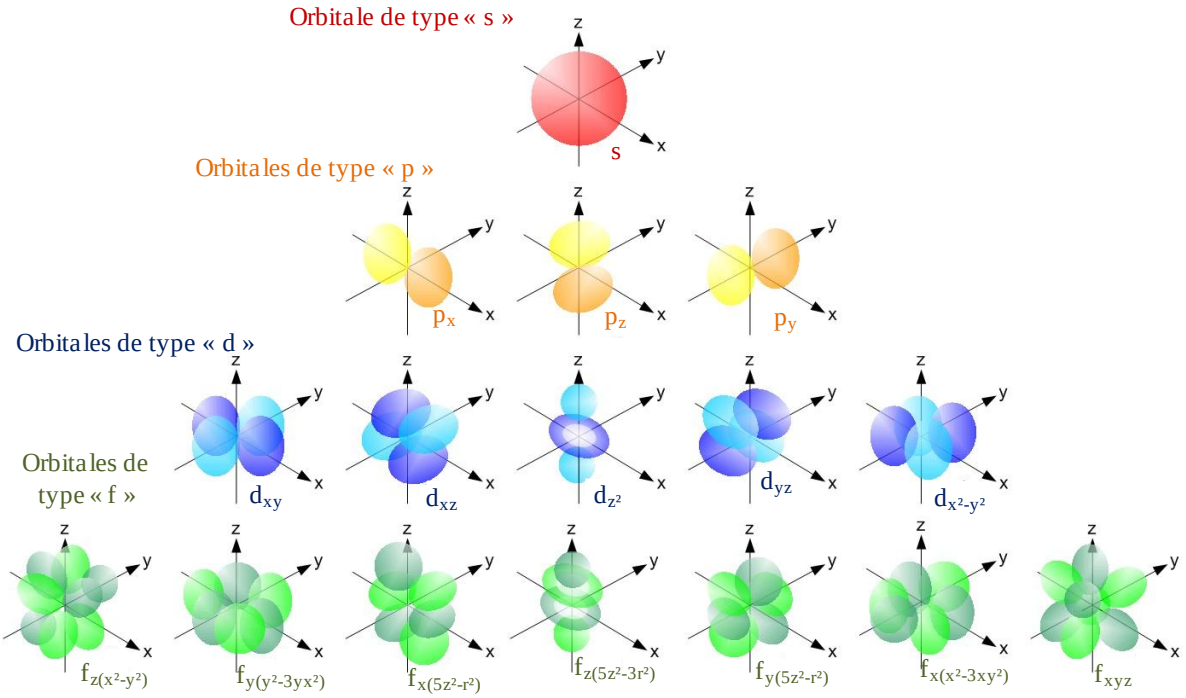


Figure 2.8 – Représentation des orbitales atomiques s, p, d et f [99]

Le rayon atomique et ionique correspond au maximum de densité de probabilité radiale, soit la distance séparant l'électron du noyau. Le rayon atomique augmente quand on descend dans un groupe et diminue quand le numéro atomique augmente dans une même période (Tableau 2.4).

a)

Elément	Rayon ionique
$_{21}Sc^{3+}$	0,75
$_{39}Y^{3+}$	0,90
$_{57}La^{3+}$	1,03

b)

Elément	$_{57}La^{3+}$	$_{64}Gd^{3+}$	$_{71}Lu^{3+}$
Rayon ionique	1,03	0.94	0,86

Tableau 2.4 – Exemple d'évolution des rayons ioniques (Å) dans un groupe (a) et dans une période (b)[122]

2.1.4 La construction des orbitales atomiques

2.1.4.1 Bases

La base est un ensemble de fonctions mathématiques à partir de laquelle les orbitales atomiques sont construites. Le choix de la base influence la précision des résultats et le temps de calculs. Trois considérations doivent être prises en compte lors de sa construction :

- Le nombre d'intégrale augmente en N^4 avec N le nombre de fonction constituant la base
- La base doit être suffisamment grande
- Les fonctions constituant la base sont choisies pour avoir une forme utile au niveau chimique. Elles doivent avoir une large amplitude où la probabilité de trouver les électrons est grande et inversement, une faible amplitude pour les régions de probabilité faible.

Formes des fonctionnelles

Slater proposa des fonctions (STO : Slater Type Orbital) comme orbitales atomiques dans la méthode LCAO.[123] Elles décrivent raisonnablement bien les orbitales atomiques mais sont peu commodes d'utilisation pour les calculs numériques, l'exponentiel pose de grandes difficultés de calcul lorsque plus de deux atomes sont présents.

Boys proposa une alternative au STO en changeant la partie radiale e^{-r}, intégrale multicentrique difficilement calculable, en une fonction de base gaussienne (GTO : Gaussian Type Orbitals) en e^{-r^2} facilement calculable.[100, 124] La forme générale de la fonction normalisée de GTO est :

$$\chi_{i,j,k}(x,y,z) = N.x^i.y^j.z^k.e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \qquad (2.10)$$

Où α est un exposant contrôlant la taille de la GTO et i, j, k sont des nombres entiers qui dictent la nature de l'orbital dans les coordonnées cartésiennes en simulant les nombres quantiques n, l, m_l. Si les 3 indices sont nuls, la fonction est sphérique, et est appelée de type s. Si l'un des indice vaut 1, la symétrie est axial, correspondant au p_x, p_y et p_z. La somme des indices égale à 2 correspond aux orbitales de type d. Les orbitales de type f sont obtenues

lorsque la somme des indices vaut 3. Il est possible de continuer ainsi et d'obtenir les orbitales de type g, h, …

Les bases gaussiennes ont une mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nul), ni à grande distance (décroissance trop rapide avec la distance). Dans le but de combiner les avantages des GTO (efficacité de calcul) et STO (forme radiale convenable), une combinaison linéaire de gaussiennes est utilisée :

$$\chi_{i,j,k}(x,y,z) = \sum_{a=1}^{M} c_a \, \varphi_{i,j,k}(x,y,z) \qquad (2.11)$$

où M est le nombre de gaussienne utilisé dans la combinaison linéaire et le coefficient c_a (négatif ou positif) est choisi pour optimiser le forme de la somme des fonctions constituant la base et la normalisation. Lorsqu'une fonction de base est définie par combinaison linéaire, elle est appelée fonction de base « contractée » et les gaussiennes permettant de la former sont appelé « primitive ». Le degré de contraction se réfère au nombre total de primitive utilisée. Hehre, Stewart et Pople ont été les premiers à déterminer les coefficients de contraction optimal et les exposants pour les STO avec les GTO contractés pour un large nombre d'atome du tableau périodique.[100, 125] Ils ont construit une série de différentes bases pour différents X (X = 2 à 6) appelé STO-XG (Slater Type Orbitals approximé par X Gaussienne). Le meilleur compromis temps de calcul et « justesse » est X = 3. Une autre notation est également utilisée : la base STO-3G de l'hydrogène est équivalente à (3s)/[1s] avec () le nombre de fonction primitive employé et [] le nombre de fonctions contractées. Par exemple pour le lithium, la notation est (6s3p/3s)/[2s2p/1s].

Base simple ζ et multiple ζ

La base STO-3G est une base minimale, c'est à dire que chaque orbitale atomique χ_i n'est décrite que par une seule fonction, permettant une interprétation facile des résultats. Elle est également appelé base simple ζ. Par exemple pour les atomes d'hydrogène et d'hélium, la base contiendra seulement une fonction pour décrire l'orbitale 1s. Du lithium au néon, la base contiendra 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

Une des possibilités pour augmenter la flexibilité de la base est de la segmenter. Par exemple, la STO-3G est construite sur une somme de trois gaussiennes. Il est possible de construire une nouvelle base avec deux fonctions pour chaque orbitale atomique. On peut contracter les deux premières primitives et garder la troisième intacte, en la normalisant. La nouvelle base obtenue a ainsi deux fonctions pour chaque orbitale atomique et est appelé double ζ. De la même façon une triple ζ serait obtenue.

Fonctions de polarisation et de fonctions diffuses

Des orbitales de polarisation, situées au-delà de la couche de valence des différents atomes et notées par un astérisque * (par exemple 6-31G*) ou explicitement donné (par exemple 6-31G(d)), donnent à la base une plus grande flexibilité angulaire au voisinage de

chaque atome et permet de tenir compte des effets de polarisation qui apparaissent lors du rapprochement de deux atomes. Des fonctions de *l* supérieur sont rajoutés à la couche de valence: orbitals p, d pour l'hydrogène, d, f, g,… pour les autres. Par exemple pour l'hydrogène, possédant seulement une orbitale atomique 1s, aucune direction de l'espace n'est privilégiée. L'ajout d'orbitales p permet de favoriser une direction et le mélange.

L'ajout de fonctions diffuses (représenté par un +), avec un exposant α faible qui diminue lentement quand on s'éloigne du système, est intéressant lors de l'étude des interactions à longue portée, pour les anions ou les systèmes moléculaires importants et diffus. Ce sont des fonctions de base gaussiennes très douces, qui représentent plus précisément les "queues" des orbitales atomiques, distantes du noyau atomique.

Les bases « split-valence »

Les orbitales de cœur sont très peu affectées par la liaison chimique contrairement aux électrons de valence. Il faut donc que la base soit flexible pour les électrons de valence, c'est à dire une démultiplication de la couche de valence (en anglais : split-valence). Les bases split valence les plus utilisées sont celles de Pople *et al.*[126, 127] 3-21G, 6-21G, 6-31G ou 6-311G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par un nombre de gaussienne indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Par exemple, la base 6-31G de l'azote utilise 6 gaussiennes pour décrire l'orbitale 1s, 3 gaussiennes pour l'orbitales 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Les pseudo-potentiels de cœur

Pour les atomes lourds, les premiers électrons de cœurs ont une telle énergie qu'ils sont relativistes alors que l'équation de Schrödinger n'est pas relativiste. Le principal effet relativiste direct auquel sont soumis les premiers électrons de cœur, est la contraction des longueurs (réduction de la taille de l'orbitale) ce qui se répercute sur les couches supérieures. Cet effet est pris en compte car, les électrons de cœur sont remplacés par un pseudo-potentiel paramétré de façon empirique pour reproduire l'effet du cœur sur les électrons gardés explicites. La dimension de la base est réduite, permettant de faciliter les calculs où seuls les électrons de valence sont traités explicitement. Les informations sur les propriétés physico-chimiques du système sont conservées tout en réduisant le temps de calculs.

2.1.4.2 Bases et pseudo-potentiels utilisés dans ce travail

Le choix des bases et pseudo-potentiels a une grande importance pratique afin d'arriver à mener un calcul jusqu'au bout (le calcul SCF initial est particulièrement délicat pour les éléments f, surtout pour les systèmes présentant des liaisons covalentes et/ou à couche ouverte), qu'il soit assez précis et dure un temps raisonnable. La taille de la base doit ainsi être adaptée essentiellement aux atomes constituant le système et à la méthode de calcul quantique utilisée. Dans ce travail, nous avons adapté les bases ECP28MWB_SEG[128-130] de l'institut de chimie théorique de l'université de Stuttgart pour les lanthanides, associées à leurs pseudo-potentiels petit cœur, ECP28MWB, plaçant 28 électrons dans le cœur. La façon

de les adapter est précisée dans la partie résultat. Les bases 6-31+G(d,p) et 6-311+G(2df,2p), disponibles dans Gaussian03 et Gaussian09,[126, 127] sans pseudo-potentiel associé ont été utilisées pour l'azote et l'hydrogène suivant la méthode de calcul choisie, comme précisé plus loin.

2.1.5 La structure électronique des molécules

Les orbitales moléculaires (OM) de H_2^+

La molécule la plus simple est l'ion moléculaire H_2^+ constitué d'un électron et de deux protons. La formation de cette espèce stable est exothermique ($H^+ + {}^\bullet H \rightarrow H_2^+$: -260 kJ.mol^{-1}).[38]

Chaque atome d'hydrogène a 1 électron ; il est décrit par une orbitale 1s : l'OA φ_a ($1s_a$) d'un H et l'OA φ_b ($1s_b$) de l'autre. L'orbitale moléculaire, Ψ, de l'édifice est approximée par une combinaison linéaire des OA φ_i de chaque atome. C'est l'approximation LCAO (Combinaison Linéaire des Orbitales atomiques). Elle exprime les OM sous la forme d'une combinaison linéaire des OA centrées sur chaque atome. Ainsi, en disposant des AO de chaque atome pris séparément et en les combinant linéairement, l'OM est approximée avec un assez bon accord.

$$\Psi_\mu = \sum_i c_{i\mu}\, \varphi_i \tag{2.12}$$

Où $c_{\mu i}$ est le coefficient de l'OA i dans l'OM μ. La valeur de ce coefficient détermine le poids de l'OA dans l'OM et permet de normer à l'unité (Eq.(2.13)). Les OA φ_i définissent une base de fonctions permettant la détermination des OM. Idéalement cette base est complète et les OM Ψ sont exactes. En réalité, cette base est tronquée.

Dans le cas le l'ion moléculaire H_2^+, la méthode LCAO fournit deux OM :

$$\Psi^+ = c_a(\varphi_a + \varphi_b) \tag{2.13}$$

$$\Psi^- = c_a(\varphi_a - \varphi_b) \tag{2.14}$$

La probabilité de trouver l'électron dans l'espace autour des deux protons est égale à 1 (Equation (2.7)) avec

$$|\Psi^+|^2 dV = (c_a^2\varphi_a^2 + c_b^2\varphi_b^2 + 2c_a^2\varphi_a\varphi_b)\, dV \tag{2.15}$$

Cette probabilité est la somme des probabilités de trouver l'électron autour de chaque atome ($c_a^2\varphi_a^2$) et d'un terme supplémentaire ($2c_a^2\varphi_a\varphi_b$) qui traduit la création de la liaison chimique par le recouvrement (S) des OM dans la région située entre les noyaux. Le recouvrement correspond à la zone d'espace où les deux OA sont en interactions et dépend de la forme des OA concernées. Il résulte de l'orientation des OA et de la symétrie de la molécule ; en effet seuls les orbitales atomiques de même signe et de même symétrie se recouvrent (Figure 2.9). L'OM Ψ^+ correspond à la probabilité maximale de présence de l'électron entre les noyaux et est appelé OM liante.

Inversement, l'OM Ψ^- correspond à l'OM anti-liante dû au terme de recouvrement des OA négatif ($-2c_a^2\varphi_a\varphi_b$) montrant une probabilité de présence nulle de l'électron au milieu des deux atomes : le plan de symétrie du segment H-H est un plan nodal.

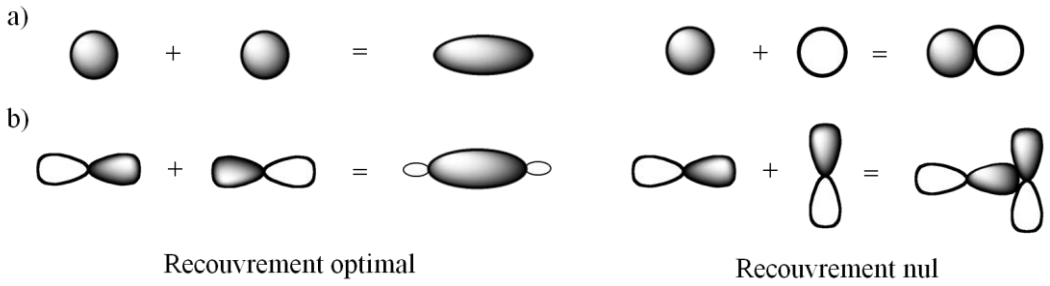


Figure 2.9 –Recouvrement optimal et nul des orbitales s (a) et p (b)

Les orbitales moléculaires de la molécule poly-atomique de H_2

En utilisant la même méthode que pour l'ion moléculaire H_2^+, la combinaison linéaire des deux OA donne deux OM pour la molécule de H_2 : une orbitale liante (σ) et une anti-liante (σ*). Il est possible de représenter ces OM en montrant la zone de recouvrement des deux OA (Figure 2.10). Le diagramme moléculaire (Figure 2.10) est un outil qualitatif permettant de représenter la formation des OM par la méthode LCAO. Les OM sont remplies en respectant les principes de Pauli et Hund : Une OM contient au maximum deux électrons de spins opposés et les OM sont remplies par ordre croissant d'énergie. La formation de la liaison covalente a pour origine le recouvrement (S) d'orbitales des deux atomes ce qui se traduit par l'appariement des deux électrons lors de la création de la liaison et la formation d'un composé plus stable que les deux atomes isolés qui lui ont donné naissance, l'orbitale moléculaire de liaison est d'autant plus stabilisée que S est grand.

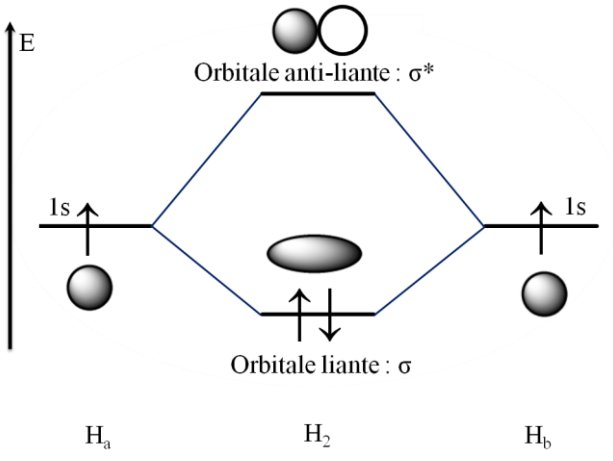


Figure 2.10 – Diagramme énergétique pour la molécule H_2

De même, la méthode LCAO est applicable avec les OA de type p, d ou f. Un recouvrement axial d'orbitales formera une liaison σ alors qu'un recouvrement latéral formera une liaison π (Figure 2.11). Une liaison σ se caractérise par une conservation de la fonction

d'onde lors d'une rotation autour de l'axe alors qu'une liaison π change de signe lors d'une rotation à 180°. Il existe également des liaisons δ, liées principalement aux orbitales d, où quatre lobes d'une OA se recouvrent avec quatre lobes d'une autre OA. Un seul exemple connu a permis l'observation de liaisons d'ordre plus élevé avec les liaisons Φ, liées aux orbitales f, dans la liaison U-U de U_2.[131]

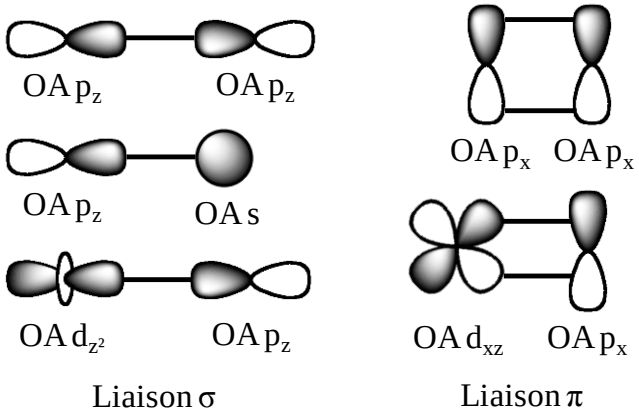


Figure 2.11 – Recouvrement axial (liaison σ) et latéral (liaison π)

2.2 Méthodes de chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique sont des méthodes de chimie numérique permettant le calcul de la fonction d'onde et font intervenir différentes approximations. Ces calculs ont été obtenus avec le programme Gaussian03/09[126, 127]. Les coordonnées des atomes ainsi que les options de calculs doivent être spécifiées dans un fichier d'entrée. Nous avons utilisé d'autres logiciels pour visualiser les molécules (Molden [132] et VMD [133]), les orbitales moléculaires (VMD [133]), et pour déterminer les structures de Lewis (NBO5.9 [134]).

2.2.1 L'approximation mono-déterminentale

Approximation de Born Oppenheimer[99, 135]

Elle repose sur le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le mouvement de ces derniers est beaucoup plus lent que celui des électrons. L'équation de Schrödinger à n électrons et N noyaux est ainsi simplifiée en séparant la partie électronique de la partie nucléaire :

$$H_{el}\Psi_{el}(r,R) = E_{el}(R)\Psi_{el}(r,R) \qquad (2.16)$$

où H_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(r,R)$ la fonction d'onde électronique, dépendant des coordonnées (r) des électrons et de celles (R) des noyaux. E_{el} est l'énergie totale des électrons, dépendant des coordonnées des noyaux R. Cet hamiltonien purement électronique comprend l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ électrostatique des noyaux fixes (c'est-à-dire traités classiquement) et la répulsion électrostatique des électrons entre eux. C'est ce dernier terme qui rend difficile la résolution exacte de l'équation de Schrödinger.

L'approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire consiste à développer la fonction d'onde d'un système multi-électronique Ψ en un produit de fonctions mono-électroniques χ, appelées spin-orbitales, ceux sont les orbitales atomiques s, p, d, f… des atomes hydrogénoïdes :

$$\Psi(1,2,\dots) = \chi_1(1)\chi_2(2)\dots \tag{2.17}$$

Le déterminant de Slater[99, 136]

L'approximation orbitalaire telle qu'exprimée par l'équation (2.17), ne respecte pas le principe de Pauli puisque elle ne satisfait pas à l'exigence d'antisymétrie. Si les coordonnées 1 et 2 sont permutées, $\chi_1(1)\chi_2(2)$ est remplacé par $\chi_1(2)\chi_2(1)$ qui ne présentent en général aucune relation entre eux. C'est pourquoi Ψ est exprimé sous la forme d'un déterminant construit de la façon suivante :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}}\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ & & & \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \tag{2.18}$$

Si les coordonnées 1 et 2 permutent, deux lignes du déterminant changent et donc le signe change. Si 2 lignes ou 2 colonnes sont identiques, le déterminant est nul.

2.2.2 La méthode Hartree – Fock

La méthode ab initio la plus simple, celle d'Hartree-Fock (HF), consiste à écrire la fonction d'onde sur une seule configuration électronique limitant ainsi le nombre de déterminants apparaissant dans la fonction d'onde (c'est l'approximation mono-déterminant). L'approximation de champ moyen, où chaque électron « voit » une distribution moyenne des autres électrons est implicite. La corrélation électronique, décrivant l'interaction entre les électrons, est complètement négligée pour les électrons de spin opposés mais est pris en compte pour les électrons de spin parallèles. L'interaction d'échange, qui est une conséquence du principe de Pauli et résultant de l'antisymétrie de la fonction d'onde, est entièrement prise en compte dans la méthode HF. La méthode de Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie du système par une procédure itérative. C'est la méthode du champ auto cohérent (en anglais SCF : Self Consistent Field).

Il existe plusieurs variantes pour la méthode HF-SCF selon les conditions décrétées à la fonction d'onde. Notamment, la multiplicité de spin est imposée. Pour un système à couche fermée, c'est à dire sans électron célibataire (multiplicité de spin singulet), des paires d'électrons sont considérées au lieu de chaque électron individuel permettant d'augmenter la vitesse des calculs. Ici, on impose la multiplicité de spin ainsi que la fonction d'onde soit fonction propre de l'opérateur S^2. Pour rappel, un électron isolé ou non, possède un moment magnétique dont le carré du module vaut :

$$|\vec{s}|^2 = s(s+1) \tag{2.19}$$

Avec s, nombre de spin, valeur propre de l'opérateur S^2.

Dans les systèmes avec une couche électronique incomplète, aussi appelé couche ouverte, les électrons α et β des OM ne sont pas soumis au même environnement car la répulsion n'est pas identique avec le même nombre d'électrons de chaque spin. Chaque électron est considéré indépendamment. Il existe un risque que la fonction ne soit plus une fonction propre de S^2. C'est le cas lors des mélanges de configurations électronique, par exemple le mélange singulet/triplet. C'est ce que l'on appelle la contamination de spin qui peut être détectée en regardant la valeur moyenne de S^2 fourni par le programme.

La méthode Hartree-Fock permet d'obtenir une bonne estimation de la fonction d'onde du système lorsque l'approximation des électrons indépendants est valable. En raison de la proximité des électrons, cette approximation n'est plus valable dans de nombreux systèmes, les mouvements des électrons sont alors corrélés. Des méthodes de plus haut niveaux, appelées post-HF, sont alors nécessaire pour prendre en compte plus précisément la corrélation électronique et corriger l'approximation mono-déterminant.

2.2.3 Les méthodes Post HF

Les méthodes post Hartree Fock ajoutent la corrélation électronique, qui est une façon plus précise d'inclure les répulsions entres les électrons, afin d'améliorer la méthode du champ auto-consistent de la méthode HF.

2.2.3.1 La théorie de la perturbation de Møller-Plesset : méthode MP2

La méthode Møller et Plesset améliore la méthode HF en ajoutant l'effet de la corrélation électronique. Qualitativement, des excitations d'ordre supérieures sont ajoutées à la méthode HF. Son approche est basée sur une partition de l'hamiltonien total en deux parties :

$$H = F + V \tag{2.20}$$

Où F est l'hamiltonien non perturbé de Hartree-Fock et V est une perturbation appliquée à F. L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Un développement limité d'ordre n permet d'obtenir l'expression de l'énergie de corrélation. La méthode connu sous le sigle MP2 (méthode Møller et Plesset d'ordre 2) constitue souvent le meilleur compromis de calculs de systèmes mono-déterminants de taille moyenne (environ 20 atomes).

2.2.3.2 Les méthodes « coupled-cluster » (CC)

La méthode CC est une technique pour estimer l'énergie de corrélation électronique. Elle est basée sur une réécriture de la fonction d'onde en autorisant le mélange de différentes configurations électroniques (mono-excité, bi-excité, …). En pratique l'ordre des excitations est tronqué. Lorsque les configurations mono-excitées et bi-excitées sont traitées, la méthode est appelée CCSD (coupled cluster avec simple et double excitation). La méthode CCSDT (coupled cluster avec simple, double et triple excitation) permet le traitement supplémentaire des triples excitations. Néanmoins, le temps de calcul pour cette dernière est prohibitif. Un

bon compromis est obtenu par la méthode CCSD(T) où la parenthèse indique que les triples excitations sont traitées comme une perturbation.

2.2.4 La DFT

La méthode de la fonctionnelle de la densité, DFT en anglais (Density Functional Theory) est plus précise que la méthode HF ; mais ce n'est pas vraiment une méthode ab initio, car elle utilise une fonctionelle (de la densité électronique) empirique. L'hamiltonien dépend seulement des positions et numéro atomique des atomes et du nombre total d'électrons. L'observable physique la plus utile est la densité électronique ρ, qui lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons N :

$$N = \int \rho(r) dr \tag{2.21}$$

La théorie HF est basée sur l'expression de la fonction d'onde dépendant de 3N variables, où N est le nombre total de particules du système. L'objectif de la DFT est de remplacer cette fonction d'onde par la densité électronique, dépendant seulement de trois variables, en tant que variable pour les calculs. Comme la densité électronique est calculée à partir de la fonction d'onde, un calcul DFT n'est pas plus rapide qu'un calcul HF, il est même plus long ; mais il est plus souvent plus précis car il corrige certaines approximations de la méthode HF.

Le potentiel d'échange-corrélation, qui contient l'échange, la corrélation électronique et les corrections à l'énergie cinétique, reste inconnu, il est exprimé par différents types d'approximations, par exemple : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

La première approche porte le nom de LDA pour Local Density Approximation : un gaz infini d'électrons de densité constante est considéré. Elle fournit souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquence, …) mais conduit à de mauvais résultats énergétiques (Energie de liaison, énergie de réaction, …)

Le niveau d'amélioration suivant utilise le gradient de la densité en plus de la densité et porte le nom de GGA pour Generalized Gradient Approximation. Elle considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant de la densité en chaque point et de son gradient. Elles portent le nom de la fonctionelle dont la forme mathématique varie d'un auteur à l'autre, par exemple BLYP, BPW86, …

La dernière classe de fonctionnelles, appelée fonctionnelles hybrides, ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange HF à l'énergie GGA. L'énergie HF est calculée de manière exacte et le pourcentage est déterminé empiriquement. La fonctionnelle la plus utilisée est la fonctionnelle B3LYP dont les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs d'énergie d'atomisation.[137]

Les méthodes DFT ont un coût de calcul supérieur à la méthode HF, mais s'avèrent très efficaces pour un très grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Néanmoins, le fait que des paramètres empiriques soient ajustés en fonction d'une grandeur particulière ne garantit en rien des résultats équivalents lors du calcul d'autres grandeurs (énergie et distance de liaison, …).

2.2.5 Les données calculables

Une fois la fonction d'onde déterminée en utilisant les différentes méthodes décrites dans le précédent paragraphe, le chimiste cherche à extraire le maximum d'informations de la fonction d'onde. Il est alors bien plus simple d'analyser les orbitales moléculaires qu'un déterminant de Slater.

Pour une position donnée des atomes, l'énergie est forcément obtenue puisque cette grandeur constitue le critère d'optimisation de la fonction d'onde : il s'agit de l'énergie potentielle.

Les géométries d'équilibre correspondent au minimum de l'énergie potentielle et sont caractérisées par les relations suivantes pour toute déformation q_i du squelette :

$$\frac{\delta E}{\delta q_i} = 0 \qquad (2.22)$$

en tant que point stationnaire

$$\frac{\delta^2 E}{\delta q_i \delta q_j} > 0 \qquad (2.23)$$

pour un minium et

$$\frac{\delta^2 E}{\delta q_i \delta q_j} < 0 \qquad (2.24)$$

pour un maximum, c'est-à-dire un état de transition. Le logiciel permet d'obtenir les extremums mais ne garanti pas qu'il s'agisse d'un minimum. Un calcul de fréquence de vibration dans l'approximation harmonique, donne ce renseignement puisque la fréquence est calculée à partir des dérivées secondes de l'énergie en fonction de déplacements des atomes. Un minimum sur une surface d'énergie potentielle a ainsi toutes ses fréquences harmoniques réelles. Un état de transition se caractérise par une et une seule fréquence imaginaire dont la représentation permet de contrôler, dans un premier temps, la connexion de l'état de transition entre les réactifs et les produits. Avec ces données il est possible de tracer une surface d'énergie potentielle (Figure 2.12). L'incertitude sur les distances est d'environ 0,04 Å dans nos cas d'étude avec les bases et les méthodes choisies. La fréquence de vibration, ν_i, permet également de comparer qualitativement la force des liaisons (plus une liaison est forte, plus la fréquence de vibration correspondante est élevée) :

$$\nu(\text{liaison simple}) < \nu(\text{liaison double}) < \nu(\text{liaison triple}) \qquad (2.25)$$

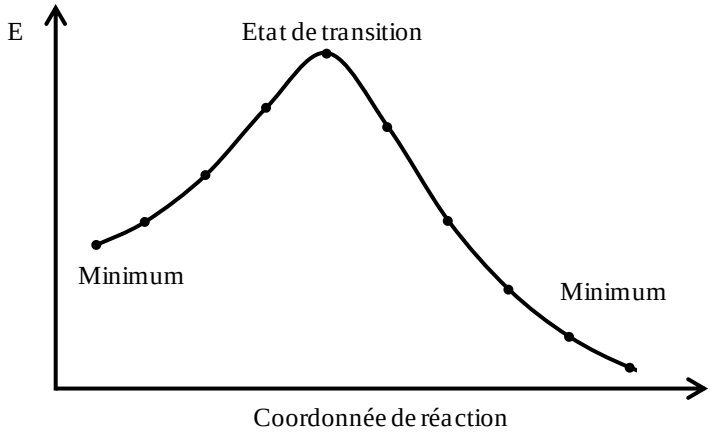


Figure 2.12 – Surface d'énergie potentielle

La structure électronique de la fonction d'onde est également accessible. Il est possible de tracer la surface d'isodensité, les OM (formes et énergies), le moment dipolaire, les charges atomiques, ainsi que la répartition des électrons dans les OM. Notons que les OM, le moment dipolaire et les charges atomiques ne sont pas des observables. Certaines données spectroscopiques, thermodynamiques et cinétiques (corrections de température) peuvent être déterminées.

L'énergie de vibration d'un mode normal i de fréquence ν_i est :

$$E_{\nu_i} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \tag{2.26}$$

Où ν_i est un entier positif ou nul. Ainsi, même à 0 K ($\nu_i = 0$), il existe une énergie de vibration non nulle. Après les calculs de fréquence, l'énergie de zéro (ZPE : Zero Point Energy) est accessible, qui ajoutée à l'énergie potentielle donne l'énergie interne du système à 0 K. Cette correction vient du fait que les noyaux sont supposés fixes dans les calculs quantiques, ce qui signifie qu'ils ne sont pas traités de façon quantique, alors que les vibrations des atomes doivent être traitées par la mécanique quantique.

2.2.6 Les orbitales moléculaire de la molécule de NH_3

Le diagramme d'OM de NH_3 peut être qualitativement tracé « à la main ». L'objectif de ce dernier paragraphe est de comprendre et de retrouver les informations connus avec le logiciel de chimie quantique sur une molécule simple afin d'appliquer ensuite ce raisonnement sur des systèmes complexes.

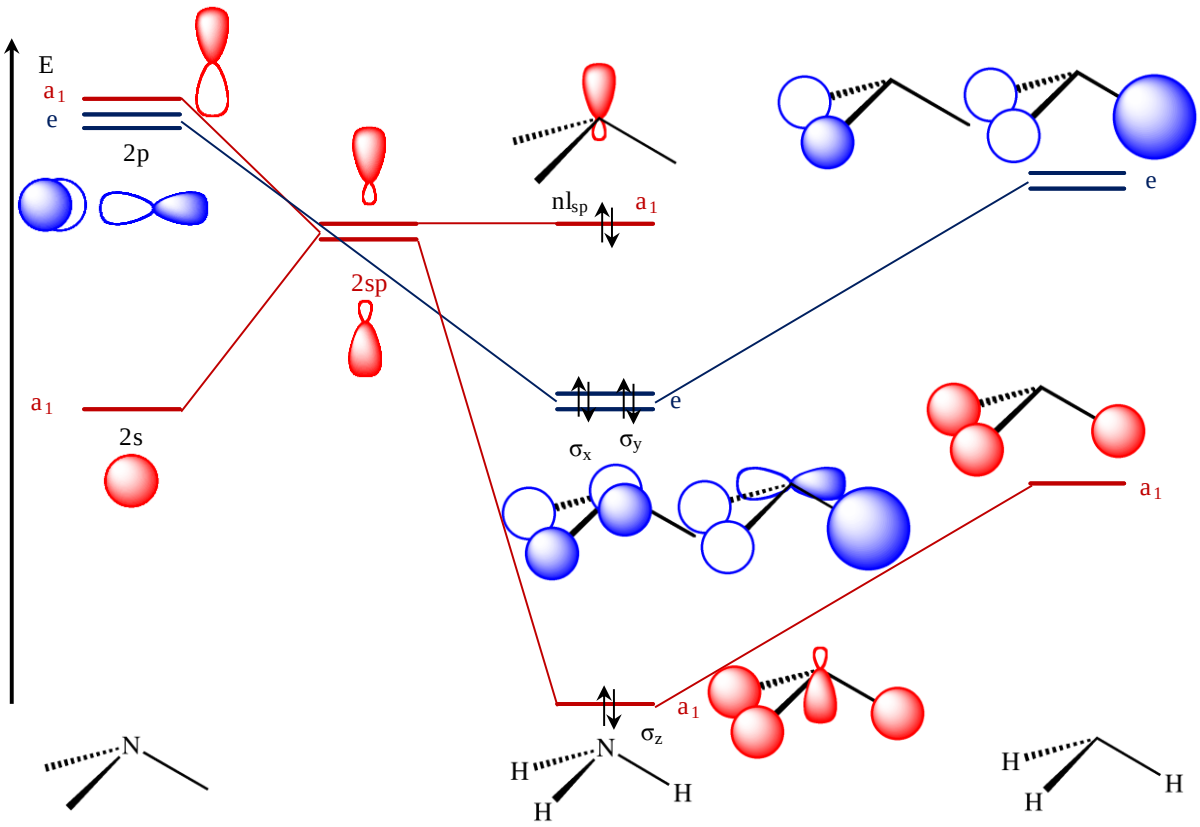


Figure 2.13 – Diagramme orbitalaire de NH_3 par la méthode des fragments

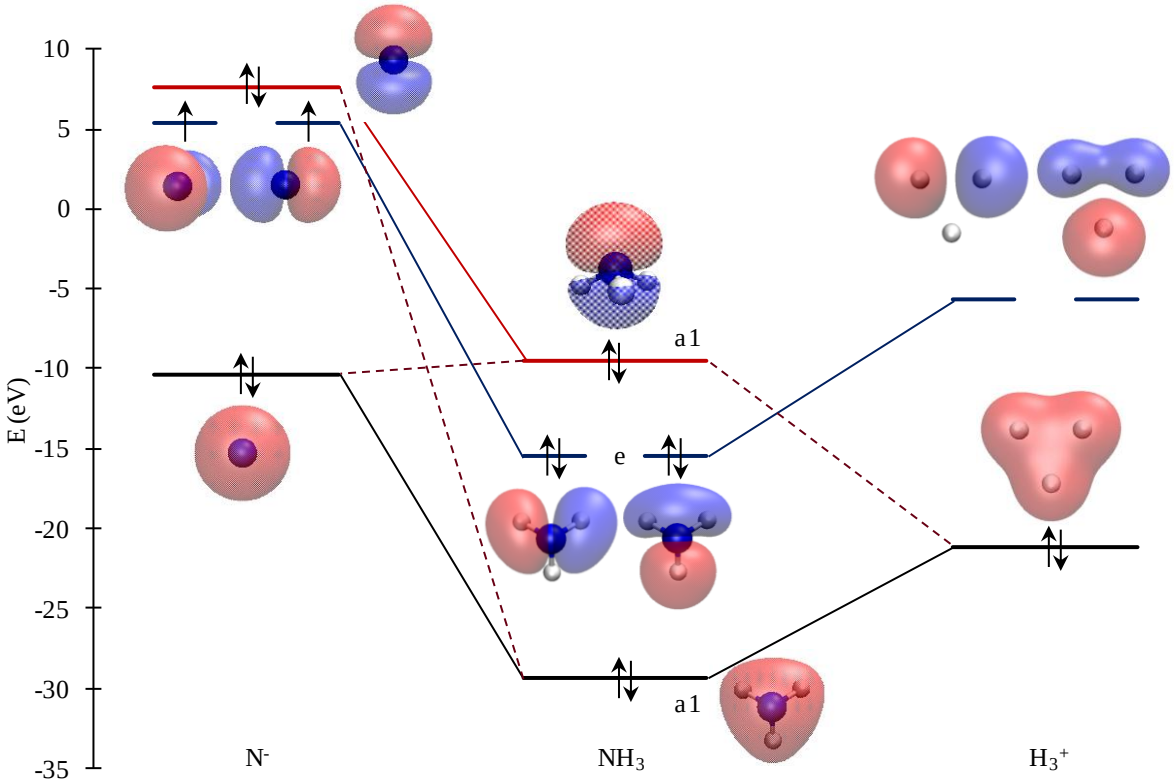


Figure 2.14 – Diagramme orbitalaire de NH_3 par chimie quantique

Il faut noter que les OA de cœur n'assurent pas de liaison chimique et ne seront pas représentées sur les diagrammes orbitalaires. Néanmoins, pour les atomes lourds, comme les lanthanides et les actinides, il peut arriver que certaines orbitales de pseudo-cœur participent légèrement à l'établissement des liaisons. Ce phénomène est appelé « trou 5p » pour les lanthanides et « trou 6p » pour les actinides puisqu'une orbitale 5p ou 6p participe légèrement à des OM de valence.[138, 139]

Diagramme d'OM par la méthode des orbitales fragments

Les interactions entre les OA de deux atomes peuvent se comprendre qualitativement (c.f. § 2.1.5). Elles se complexifient lorsque le nombre d'atomes dans la molécule augmente. Néanmoins, la présence de propriétés de symétrie dans la molécule peut simplifier la construction du diagramme. La méthode de construction d'un diagramme d'OM, pour une molécule poly-atomique, consiste à diviser la molécule en plusieurs fragments qui possèdent les mêmes éléments de symétrie que la molécule et dont les orbitales sont connues. Une molécule de type AH_n est considérée avec A l'atome centrale, possédant des OA 2s et 2p, entouré de n atomes d'hydrogène. L'atome central est l'atome inchangé par tous les éléments de symétrie de la molécule. Le diagramme orbitalaire est construit comme l'interaction de deux fragments : les quatre OA de l'atome A et les n OA 1s des hydrogènes. Cette méthode est la méthode des orbitales fragments et fait appel à la théorie des groupes pour déterminer les propriétés de symétrie d'une molécule. Elle est très utilise pour construire de manière qualitative le diagramme orbitalaire de petite molécule comme H_2O, NH_3, CH_4, …Mais également de molécule avec plus d'un atome lourd comme C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 ou C_6H_6,…

La molécule de NH_3 est une molécule de type AH_3 pyramidale de symétrie C_{3v}. Les orbitales des hydrogènes se décomposent en une combinaison linéaire des trois OA 1s des hydrogènes. Le diagramme orbitalaire est une combinaison linéaire des OA de N (2s 2p) et de H_3 (Figure 2.13). Seul les OM occupées sont représentées. L'une des hybrides sp possèdent une symétrie compatible pour créer l'OM liante σ_z de symétrie a_1 Les deux autres OA 2p dégénérées se recouvrent avec deux orbitales du fragment H_3 et forment deux OM de symétrie e ($\sigma_{x/y}$). La dernière hybride peut être considéré comme non-liante (nl_{sp}) et est de symétrie a_1.

Diagramme d'OM par calculs quantique

Les fonctions φ_i de l'équation (2.12) sont « figées ». Le logiciel calcule les coefficients $c_{i\mu}$ pour minimiser l'énergie, ce qui permet de connaître le « poids » des fonctions φ_i mises en jeu pour former l'OM. Connaitre les coefficients $c_{i\mu}$ nous indique les fonctions φ_i utilisées pour obtenir l'OM. Ceci revient à connaitre les OA, des différents atomes, participant à la formation de l'OM.

Prenons l'exemple d'un calcul HF avec la base minimale STO3G de la molécule de NH_3. Etudions l'OM 2 (Tableau 2.5).

L'OM 2 s'écrit d'après la relation (2.12) et la méthode LCAO :

$$\Psi_{OM1} = 0{,}59110 \times 2p_{x,N} + 0{,}42856 \times (1s_{H2} - 1s_{H3}) \qquad (2.27)$$

Atomes	fonctions φ_i	OM 1 (-29,4 eV)	OM 2 (-15,5 eV)	OM 3 (-15,5 eV)	OM 4 (-9,5 eV)
N	1s	-0,21991	0,00000	0,00000	-0,08480
	2s	0,73734	0,00000	0,00000	0,42635
	$2p_x$	0,00000	0,59110	0,00000	0,00000
	$2p_y$	0,00000	0,00000	0,59110	0,00000
	$2p_z$	-0,12905	0,00000	0,00000	0,90270
H	1s	0,16086	0,00000	0,49485	-0,11752
H	1s	0,16086	0,42856	-0,24743	-0,11752
H	1s	0,16086	-0,42856	-0,24743	-0,11752

Tableau 2.5 - Coefficients $c_{i\mu}$ des cinq OM correspondant aux trois liaisons covalente N-H et à la paire libre de l'ammoniac (NH_3). Chaque OM est une combinaison linéaire des fonctions φ_i. Niveau de calcul HF/STO3G

Chaque fonction s (s_N s_{H1}...) est elle-même développée sur une base de gaussiennes (Equation (2.11)). Lors de l'utilisation de base plus grande comprenant des fonctions de polarisations et des fonctions diffuses, les OM sont développées sur un jeu de fonctions permettant d'apporter une meilleure précision au calcul. Pour former l'OM 2 de NH_3 une fonction p_x de l'azote et deux fonctions s des hydrogènes sont nécessaires. L'OM est donc (dé)localisée sur toute la molécule et fait intervenir tous les atomes. L'OM 2 peut être représenté grâce au logiciel VMD, « Visual Molecular Dynamics » (Figure 2.15).[133]

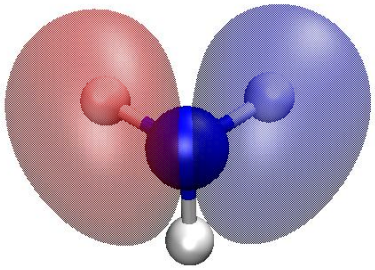


Figure 2.15 – OM 2 de NH_3

Les autres OM peuvent être décomposées et représentées de la même façon (Figure 2.14). Les trois OM les plus basses en énergie sont des OM liantes (entre N et H) et l'OM 4 est une paire libre.

Les orbitales déterminées par calcul quantique (Figure 2.14) et par la méthode des orbitales fragments (Figure 2.13) se correspondent, sauf l'OM la plus haute occupé (HOMO) qui est simplement une sp_z par la méthode des orbitales fragments alors qu'elle est hybridée avec l'orbitale la plus profonde de H_3^+ conformément à l'OM 4 du Tableau 2.5.

La Figure 2.16.a illustre la densité électronique de NH_3. Un nuage électronique est observé sur toute la molécule contrairement au fragment H_3^+ (Figure 2.16.b) montrant la covalence des liaisons N-H. Une expansion du nuage électronique est également observée sur l'azote à l'opposé du fragment H_3, correspondant au doublet libre de NH_3.

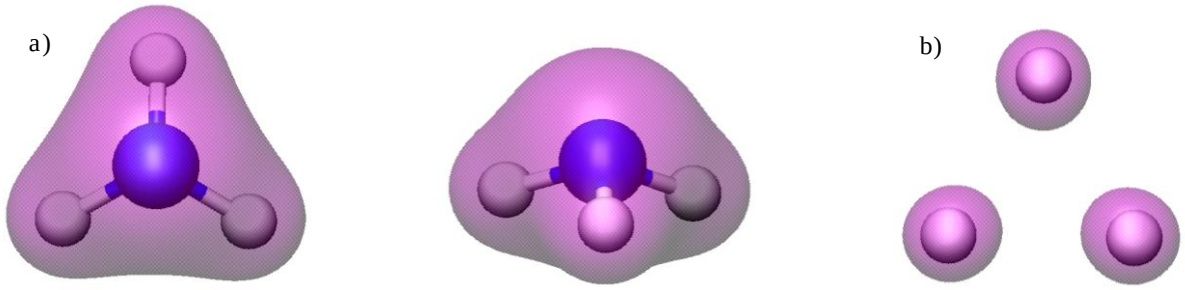


Figure 2.16 – Densité électronique de NH_3 (a) et de H_3^+ (b)

Dans le logiciel Gaussian, est implémenté un autre logiciel : NBO pour « Natural Bonding Orbital ». Il décompose l'ensemble des OM en un nouvel ensemble qui représente cette fois-ci une paire d'électrons par paires libres ou liaisons. NBO donne ainsi une structure de Lewis de la molécule. Par la suite, il sera utile de comparer le résultat d'un calcul quantique (Gaussian) au post-traitement NBO dans le but de faciliter nos raisonnements qualitatifs.

L'analyse NBO retrouve effectivement la structure de Lewis et l'hybridation des orbitales Tableau 2.6. Les quatre orbitales de valence de l'azote, participant à l'établissement de liaisons covalentes, sont identiques et correspondent à l'hybridation sp^3 (25% s et 75% p). Les trois OM liantes sont dégénérées contrairement à l'analyse de population déterminée par Gaussian où les deux OM de symétrie E sont déstabilisées et l'OM de symétrie a_1 est stabilisée. Le logiciel Gaussian laisse la fonction d'onde se (dé)localiser sur toute la molécule alors que NBO recherche une structure de Lewis avec des orbitales localisées sur un ou deux atomes. Les charges atomiques sont également accessibles. Ici, l'azote porte une charge légèrement négative (-0,45 électron) et chacun des hydrogènes porte une charge très légèrement positive (+0,15 électron)

OM	Energie (eV)	Occupation	Contribution
3 orbitales liantes	-20,3	2	58 % N (24% 2s 76%2p) / 42 % H (1s)
1 paire libre	-11,6	2	100 % N (24% 2s 76%2p)
3 orbitales anti-liantes	+19,0	2	42 % N / 58 % H

Tableau 2.6 – Analyse NBO de NH_3
Niveau de calcul HF/STO3G

Les calculs quantiques ont permis de retrouver les données connues de la molécule d'ammoniac : la structure de Lewis, l'hybridation des orbitales et le diagramme orbitalaire.

Cette approche par calculs quantiques a été appliqué par la suite à l'étude des réactions entre cations lanthanide (La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+) et molécule d'ammoniac, utilisées dans la cellule de collision-réaction pour résoudre les interférences isobariques $Sm^+/Eu^+/Gd^+$. Le chemin de réaction a été déterminé pour ces quatre lanthanides et une étude de la structure électronique a permis d'interpréter les différences de réactivité observées.

Deuxième partie

Résultats

3 Résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$: Energies des ions dans la cellule de collision-réaction et application

Le fer est l'un des éléments d'intérêt de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) pour la surveillance des installations nucléaires, en particulier : pour caractériser la conformité des matériaux par rapport à des matériaux nucléaires de référence, pour identifier l'origine des matériaux, etc.[140-144] Sa mesure à l'état de traces ($mg.L^{-1}$) et d'ultra-traces ($\mu g.L^{-1}$ et $mg.L^{-1}$) par ICP-MS dans une matrice d'uranium est un challenge.

La principale limitation de la mesure du fer par ICP-MS quadripolaire est la présence de l'interférence poly-atomique $^{40}Ar^{16}O^{+}$. Parmi les différentes méthodes de résolution d'interférence, les conditions de plasma froid,[22, 23, 145, 146] la haute résolution [78, 147, 148] ou l'utilisation de la cellule de collision-réaction [52, 77, 78, 91, 149-152] sont applicables pour lever l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$.

L'un des possibilités pour lever cette interférence est l'utilisation de la discrimination par l'énergie cinétique grâce à la cellule de collision-réaction. Néanmoins cette technique, pour qu'elle soit efficace, nécessite une connaissance précise de l'énergie des ions à l'entrée de la cellule.

L'objectif de cette partie est une meilleure compréhension de la résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ sur différents ICP-MS. Une comparaison des différentes géométries de cellule sera étudiée du point de vue de l'énergie des ions et lors de la levée d'interférence avec la cellule de collision-réaction. Les résultats obtenus seront confrontés à d'autres méthodes de levée d'interférences : le mode standard, les conditions de plasma froid et la moyenne résolution. Enfin, la mesure du fer sera validée à l'aide d'un matériau de référence.

3.1 L'énergie cinétique des ions

L'énergie des ions peut affecter la réactivité et améliorer la transmission des ions. Ainsi des réactions endothermiques peuvent être rendue possibles. Plusieurs études ont notamment montré l'importance du potentiel appliqué à la cellule de collision-réaction qui peut faciliter les réactions.[1, 2, 31, 153, 154]

Favre *et al.* [1, 2] ont précédemment étudié plusieurs paramètres influençant l'énergie des ions dans un ICP-MS usuel. La modification de la puissance du plasma, du débit du gaz de nébulisation ou de la profondeur d'échantillonnage des ions dans le plasma affectent seulement la température cinétique du plasma, avec un effet négligeable sur l'énergie des ions. L'addition d'un écran sur la torche est le principal paramètre influençant l'énergie des

ions, et principalement le potentiel plasma. L'écran permet de minimiser les décharges secondaire du plasma et d'obtenir une distribution énergétique des ions plus resserrée.[6, 7]

Différentes technologies de cellule de collision-réaction sont utilisées par les constructeurs d'ICP-MS : Perkin Elmer avec le quadripôle (Elan et NexIon), Thermo Fischer Scientific avec l'hexapôle (X serie) et Agilent Technologies avec l'octopôle (7500 et 7700 series). En général, le diagramme de stabilité des ions d'un octopôle est plus diffus que celui d'un quadripôle, donnant une faible focalisation et un pouvoir discriminant faible mais conférant une meilleure transmission du faisceau d'ion.[10, 27, 28]

L'influence de la cellule de collision-réaction sur l'énergie des ions est intéressante pour comprendre la réactivité et la résolution des interférences isobariques et/ou poly-atomiques. Une méthodologie expérimentale, mettant en jeu le principe de discrimination par l'énergie cinétique, a été mise en place pour déterminer les pertes maximale d'énergie des ions sur les trois ICP-MS disponibles au laboratoire. Une relation linéaire entre le potentiel appliqué à la cellule de collision-réaction, V_{ccr}, et l'énergie des ions a été déterminée.

3.1.1 Généralité sur l'énergie des ions

Une fois extrait du plasma par les lentilles électrostatiques, les ions entrent dans la cellule de collision-réaction avec une énergie cinétique, E_i, principalement due au jet d'expansion supersonique. Il existe une relation linéaire (Equation (3.1)) entre l'énergie cinétique des ions, E_i, et le potentiel, V_{ccr}, appliqué au barreau de la cellule de collision-réaction :[10]

$$E_i = E_{source} + eV_p - eV_{ccr} \tag{3.1}$$

Où E_{source} est l'énergie des ions acquise par un ion de masse M_i lors de l'expansion supersonique et V_p est le potentiel plasma contribuant à l'énergie cinétique des ions. Le potentiel V_{ccr} peut être utilisé comme potentiel accélérateur lorsqu'une valeur négative est appliquée (Figure 3.1). Durant le jet d'expansion supersonique, les ions possèdent la même vitesse que les atomes d'argon. Pour les ions de masse M_i, le terme E_{source} peut être formulé par :

$$E_{source} = \frac{M_i}{M_{Ar}} E_{Ar} = \frac{M_i}{M_{Ar}} \left(\frac{5}{2} K_b T_0 \right) \tag{3.2}$$

Où M_{ar} est la masse du gaz plasmagène et E_{Ar} est l'énergie cinétique gagné par les atomes neutres d'argon à travers l'expansion qui est relié à la température cinétique du gaz, T_0.

Les équations (3.1) et (1.1) montrent que la température du plasma, T_0, le potentiel plasma, Vp, et le potentiel d'accélération, V_{ccr}, sont les trois principaux paramètres influençant l'énergie des ions à l'entrée de la cellule de collision-réaction. L'énergie acquise lors de l'expansion supersonique, et relié à la température cinétique du plasma, est d'environ 0,5 – 1 eV pour une température de 5 000 K.[1, 2] La contribution du potentiel plasma se situe dans la gamme 0 - 20 eV alors que le potentiel V_{ccr} peut prendre différente valeur

suivant l'appareil utilisé : dans la gamme -18 à +18 V pour l'Elan DRC e, -20 à +20 V pour le X serie II, et -100 à +10 V pour le 7700x. La gamme de potentiels accessibles est plus grande pour le 7700x, notamment pour les potentiels négatifs, permettant l'étude des collisions à haute énergie. Néanmoins, l'énergie cinétique des ions ne peut être déterminée avec ces deux équations, car ni la température du plasma, T_0, ni le potentiel plasma, V_p, ne sont connus.

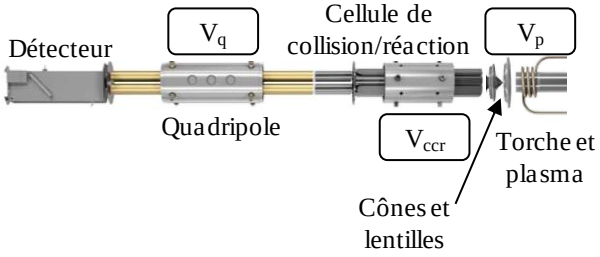


Figure 3.1 – Schéma d'un Q-ICP-MS. Les trois potentiels liés à l'énergie des ions sont représentés : V_p, potentiel plasma, V_{ccr} et V_q, potentiel appliqué respectivement à la cellule de collision-réaction et au quadripôle

3.1.2 La mesure des pertes maximales d'énergie cinétique des ions

3.1.2.1 Méthodologie

La mesure des pertes maximales d'énergie cinétique des ions est basée sur la discrimination par l'énergie cinétique (c.f. § 1.2.3.2) et a été décrite par Yamada *et al.* [6] et Favre *et al.*[1, 2]. L'énergie cinétique d'un ion peut être définie comme le potentiel appliqué au quadripôle, V_q, requis pour réduire la sensibilité de cet ion d'un ordre de grandeur. Les courbes de mesure de la perte d'énergie des ions, ΔE, obtenues pour l'ion $^{115}In^+$ sur l'ICP-MS 7700x et un potentiel V_{ccr} fixé à -8 V sont présentées sur la Figure 3.2. Sans gaz dans la cellule de collision-réaction, l'intensité de l'ion $^{115}In^+$ est réduite d'un ordre de grandeur lorsque le potentiel appliqué au quadripôle, V_q est augmenté à +4 V, indiquant que l'énergie cinétique est d'environ 12 eV. Lorsqu'un gaz est introduit dans la cellule, l'ion perd une partie de son énergie cinétique due à chaque collision avec les molécules de gaz. Une plus faible valeur du potentiel V_q est nécessaire pour réduire d'un ordre de grandeur l'intensité de l'ion. L'énergie perdue associée à un débit de gaz donné est illustrée par la différence entre les courbes avec et sans gaz. Par exemple sur la Figure 3.2, pour un débit de néon fixé à 1 $mL.min^{-1}$ et un potentiel V_{ccr} fixé à -8 V, l'énergie perdue par l'ion $^{115}In^+$ est d'environ 10 eV. Pour une valeur fixe du potentiel V_{ccr}, la perte d'énergie cinétique augmente avec le débit de gaz (c'est-à-dire le nombre de collision) jusqu'à une valeur limite, obtenue lorsque les courbes à différents débit de gaz se superposent. Ici, les courbes associées au débit de gaz 3 et 3,5 $mL.min^{-1}$ se confondent dévoilant que la quantité d'énergie perdue est identique pour ces deux densités moléculaires de gaz. Les ions ont ainsi perdu toute l'énergie cinétique qu'ils avaient lors de l'entrée dans la cellule. Les ions sont thermalisés et cette mesure de la perte maximale d'énergie cinétique représente l'énergie cinétique E_i des ions de masse M_i à l'entrée de la cellule pour un potentiel V_{ccr} donné. Le même type de courbe est obtenu sur les autres ICP-MS.

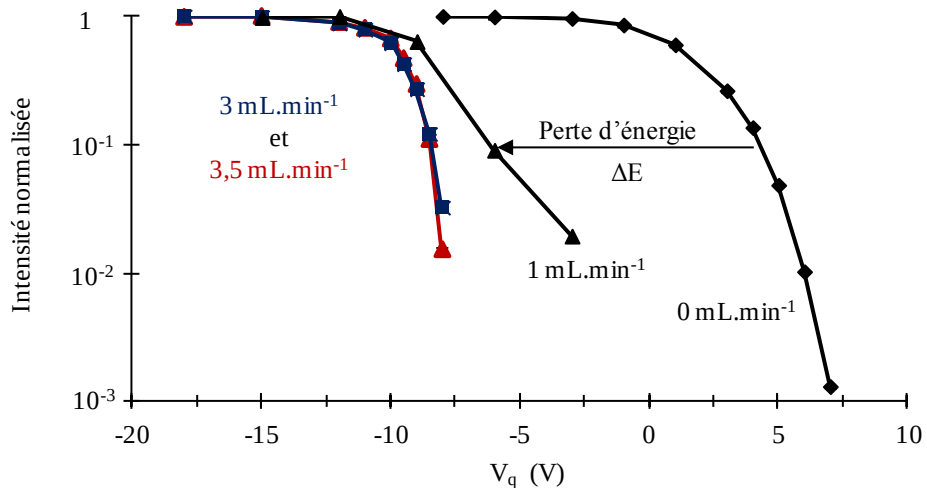


Figure 3.2 – Mesure des pertes d'énergie cinétique de l'ion $^{115}In^+$ sur l'ICP-MS Agilent 7700x pour un débit de gaz de néon à 0 (◆), 1 (▲), 3 (■) et 3.5 (▲) mL.min^{-1} et un potentiel appliqué à la cellule de collision-réaction, V_{ccr}, fixé à 8V.

3.1.2.2 Conditions expérimentales

La détermination de l'énergie des ions a été réalisée sur trois ICP-MS quadripolaire commerciaux représentant les trois types de cellule sur le marché : le Perkin Elmer Elan DRC e, le Thermo Fischer Scientific X serie II et l'Agilent Technologies 7700x possédant respectivement un quadripôle, un hexapôle et un octopôle comme géométrie de cellule. Les paramètres instrumentaux des appareils, présentés Tableau 1.7, ont été fixés pour des conditions classiques d'utilisation.

Le néon, gaz inerte, a été choisi comme gaz de thermalisation. Sa masse est suffisamment grande pour thermaliser le faisceau sans provoquer une perte trop importante du signal.

Une large gamme de masse (^{90}Zr, ^{115}In, ^{147}Sm et ^{238}U) a été suivie pour cette étude, néanmoins aucun élément léger n'a été pris en compte par manque de sensibilité lors de l'ajout d'un gaz dans la cellule. La concentration des éléments a été fixée sur les 3 appareils : 10 ppb pour les ions $^{115}In^+$ et $^{238}U^+$ et 20 ppb pour les ions $^{90}Zr^+$ et $^{147}Sm^+$.

Différentes valeurs de potentiel appliqué sur la cellule V_{ccr} ont été fixé pour permettre de mettre en évidence une relation entre l'énergie des ions E_i et ce potentiel. Il a été fixé entre 0 et -6 V pour le Perkin Elmer Elan DRC e, entre +2 et -8 V pour le Thermo Fischer X serie II et entre 0 et -10 V pour l'Agilent 7700x.

Chaque modification de la valeur du potentiel appliqué à la cellule et chaque changement du débit de gaz est accompagnée d'une optimisation complète de l'optique ionique afin de maximiser l'intensité du signal.

3.1.3 Energies des ions dans la cellule de collision/réaction

Une relation linéaire entre l'énergie cinétique, E_i, et le potentiel appliqué à l'entrée de la cellule de collision-réaction, V_{ccr}, est déduit par les mesures de pertes maximales d'énergie des ions :

$$E_i = \beta_i - \alpha e V_{ccr} \quad (3.3)$$

Où e est la charge élémentaire électrique et α et β_i sont des paramètres caractéristiques des conditions opératoires utilisées (Tableau 1.7) : α indique une relation linéaire entre l'énergie cinétique, E_i, et le potentiel V_{ccr} et β_i est caractéristique de la masse, M_i, de l'ion. Les paramètres α et β_i ont été déterminés en ajustant les courbes obtenues sur les trois ICP-MS (Figure 3.3). Les valeurs correspondantes sont reportées dans le Tableau 3.1. Une relation linéaire entre le potentiel V_{ccr} et l'énergie des ions est obtenue pour les trois Q-ICP-MS. Une augmentation du potentiel V_{ccr} est responsable d'une diminution de l'énergie cinétique des ions entrant dans la cellule de collision-réaction.

Le paramètre β_i est lié au potentiel plasma, V_p, et à la température du plasma, T_0 par la relation (3.4) :

$$\beta_i = E_{source} + eV_p = \frac{M_i}{M_{Ar}} E_{Ar} + eV_p = \frac{M_i}{M_{Ar}} \left(\frac{5}{2} k_B T_0\right) + eV_p \quad (3.4)$$

La température du plasma, T_0, est acquise avec la pente de la droite $E_i = f(M_i)$ suivant l'équation (3.5). Les courbes correspondantes sont présentées en Figure 3.4.

$$E_i = aM_i + b \text{ où } a = \frac{1}{M_{Ar}} \left(\frac{5}{2} k_B T_0\right) \quad (3.5)$$

De plus, le potentiel plasma, V_p, est obtenu par simple soustraction à partir de l'équation (3.4). Les coefficients α, d'après l'équation (3.3), sont sensiblement identique sur les trois ICP-MS et sont proches de 1, valeur théorique admise (Tableau 3.1).[1, 2] Les coefficients β_i sont quasiment identiques sur le X serie II et le 7700x et légèrement supérieurs pour l'Elan DRC e.

Une valeur comparable du potentiel plasma, V_p, est obtenue pour les trois ICP-MS. Elle est en accord avec celle estimée par Fulford *et al.* [155] sur un Sciex Elan 250 ($V_{p,Fulford} \approx 2$ eV) et du même ordre de grandeur que la valeur de Favre *et al.* [1, 2] obtenue sur un X serie II ($V_{p,Favre} = 5{,}5$ eV).

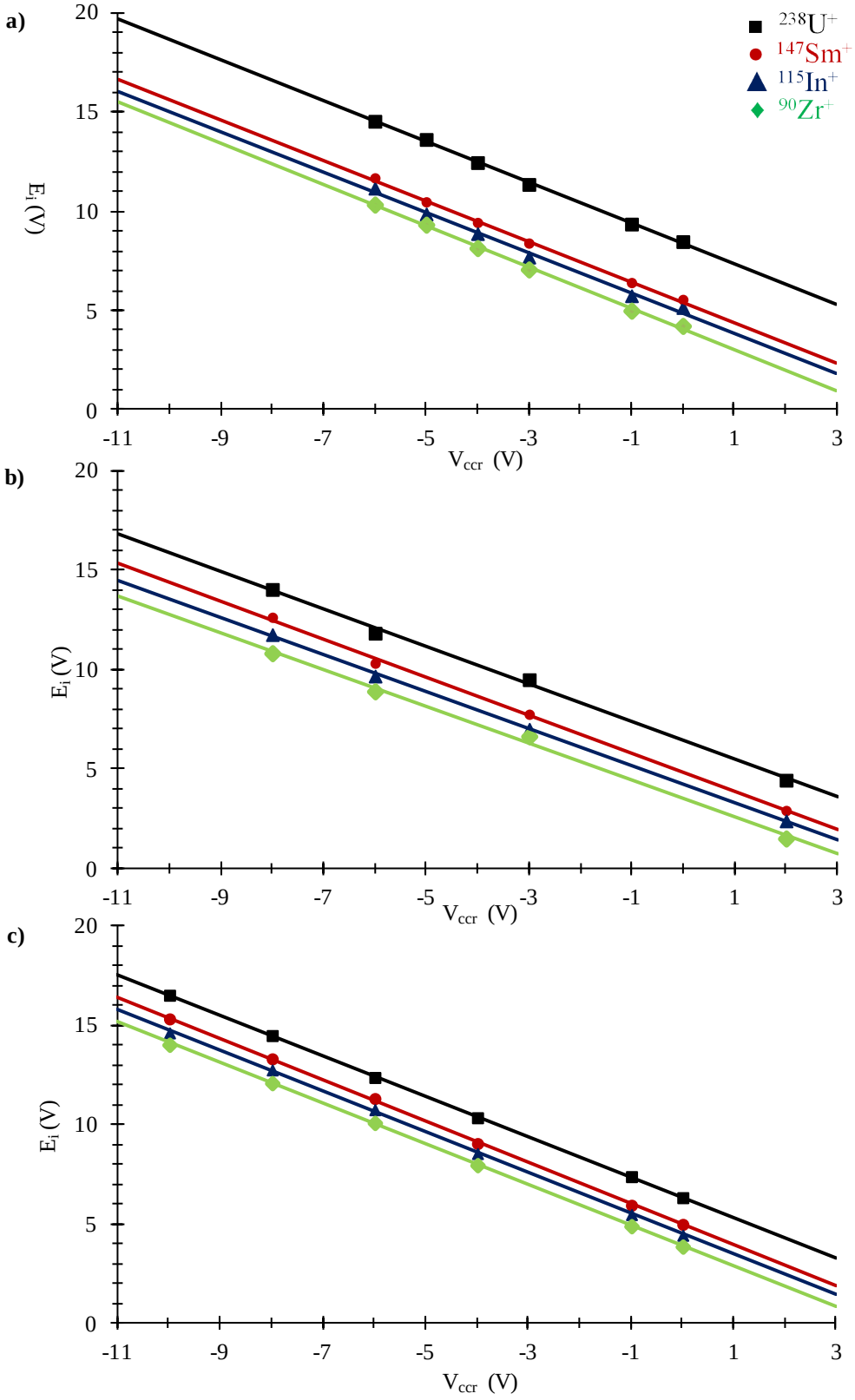


Figure 3.3 – Dépendance de l'énergie cinétique E_i des ions de masse M_i à l'entrée de la cellule avec le potentiel V_{ccr} appliqué aux barreaux de la cellule pour l'ICP Perkin Elmer Elan DRC e (a), Thermo Fischer Scientific X serie II (b) et Agilent Technologies 7700x (c).

La principale différence déterminée entre ces trois ICP-MS est la température du plasma, T_0 d'où les ions sont extraits. Elle est supérieure sur l'Elan DRC e, environ 5 400 K, comparé au 3 600 et 2 900 K obtenue respectivement sur l'X serie II et sur le 7700x. Une température de 5 000 K est donnée dans la littérature, [1, 2, 156, 157] en accord avec la valeur obtenue sur l'Elan DRC e. Néanmoins la différence de 2 000K observée sur l'X serie II et le 7700x n'a qu'un faible impact sur l'énergie des ions (entre 1 et 2 eV). La présence d'un écran sur la torche est la principale différence avec l'Elan DRC e. Cette caractéristique permet de minimiser le potentiel plasma et la décharge secondaire,[6, 7] avec pour conséquence d'obtenir une distribution énergétique plus étroite et d'améliorer la sensibilité d'un facteur 2 à 20.[8] Les limites de détection y sont améliorées. Inversement, l'absence d'écran sur l'Elan DRC e explique la valeur de température du plasma plus élevée. Pour obtenir la transmission maximale des ions, la zone du plasma où la densité d'ion est la plus grande doit être placée près du cône échantillonneur. La présence de la torche déplace cette zone près de l'injecteur qui présente une température plus faible. Une diminution de 800K a été observée par Favre *et al.*[1, 2] lorsqu'ils ont ajouté un écran sur leur X serie II, ainsi que par Kook *et al.*[21]. Par conséquent, il est possible d'attribuer la différence de température observée entre ces trois instruments par l'addition d'un écran sur l'X serie II et le 7700x.

Géométrie de la cellule	α	β_i (eV)				T_0 (K)	V_p (V)
		^{90}Zr	^{115}In	^{147}Sm	^{238}U		
Quadripôle (*Perkin Elmer*)	1,02 ± 0,05	4,0	4,8	5,4	8,3	5387 ± 197	1,37 ± 0,37
Hexapôle (*Thermo Fisher*)	0,94 ± 0,05	3,5	4,2	4,8	6,4	3622 ± 170	1,85 ± 0,33
Octopôle (*Agilent*)	1,03 ± 0,02	3,9	4,5	5,0	6,3	2939 ± 159	2,60 ± 0,21

Tableau 3.1 – Résultats obtenus pour la température plasma T_0, le potentiel plasma V_p et les coefficients α et β_i, à partir de la mesure des pertes maximales d'énergie pour les trois différents ICP-MS. Les incertitudes pour les coefficients β_i sont évaluées à ± 0,1 eV

L'énergie cinétique des ions est principalement contrôlée par le potentiel appliqué à la cellule, V_{ccr}. Les valeurs d'énergie accessibles sont déduites de la relation linéaire entre l'énergie des ions, E_i, et du potentiel V_{ccr}. Elles sont sensiblement identiques, comprise entre 0 et 20 eV suivant la masse de l'ion, et sont en accord avec les valeurs de la littérature.[1, 2, 6, 156, 158]

Au travers cette étude il apparait que l'énergie des ions est fonction de la masse de l'ion et est comprise entre quelques eV et une vingtaine d'eV, domaine sensiblement identique pour les trois ICP-MS. Une relation linéaire entre la tension appliquée à la cellule de collision-réaction et l'énergie des ions a été établie pour les trois ICP-MS. Le coefficient α, β_i et le potentiel plasma V_p sont très proche et la principale différence résulte sur la température plasma T_0, nettement plus chaude pour l'ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC e, dû à l'absence d'écran. Néanmoins cette différence de température n'a qu'une légère influence sur l'énergie des ions.

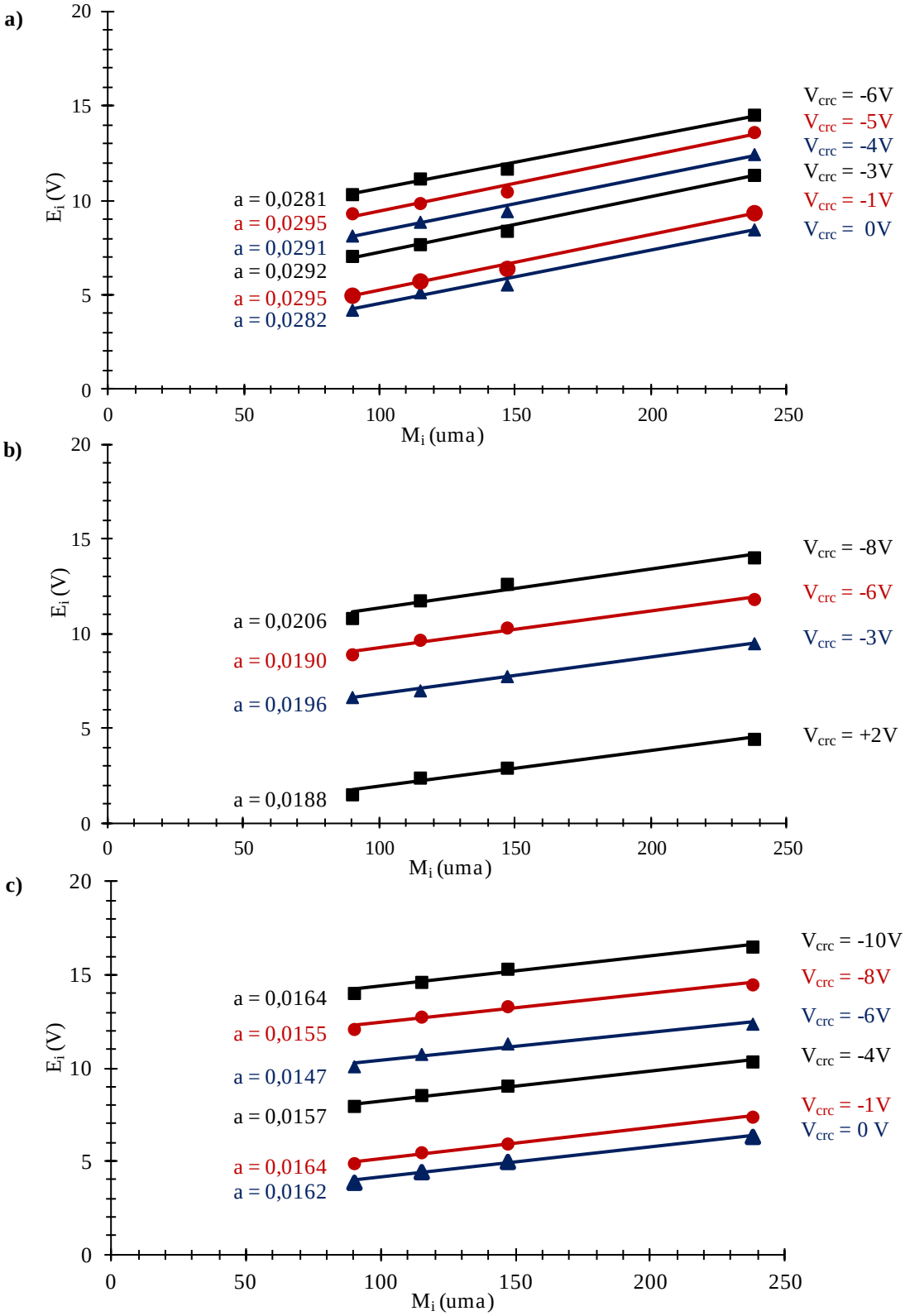


Figure 3.4 – Dépendance de l'énergie cinétique E_i des ions à l'entrée de la cellule avec la masse M_i de l'ion pour différentes valeurs de potentiel appliqué à la cellule, V_{ccr} pour l'ICP Perkin Elmer Elan DRC e (a), Thermo Fischer Scientific X serie II (b) et Agilent Technologies 7700x (c). La pente de l'équation (a) permet de déterminer la température plasma T_0

3.2 Résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$

La principale limitation de la mesure du fer par ICP-MS quadripolaire est la présence de l'interférence polyatomique $^{40}Ar^{16}O^{+}$. Il existe de nombreuses méthodes pour supprimer les interférences comme la séparation chimique, l'utilisation d'un autre isotope libre d'interférences ou l'équation d'interférence Néanmoins, ces méthodes ne peuvent être utilisées pour résoudre les interférences générées par le plasma.

La mesure du fer par ICP-MS à bas niveau de concentration avec l'utilisation de la cellule de collision-réaction a été étudiée dans de nombreuses matrices, instruments et gaz, comme CH_4, NH_3, N_2O, H_2, H_2 dans l'He pour résoudre l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ (Figure 3.5). [52, 77, 78, 91, 149-152, 159]

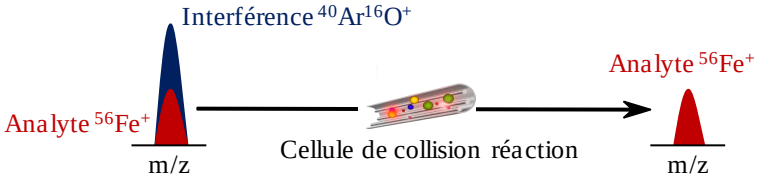


Figure 3.5 – Schéma de la résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ à l'aide de la cellule de collision-réaction

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la réactivité entre les ions et la molécule de gaz réactive : réaction d'association, réaction de cluster, transfert d'atome et transfert de charge. [10](et c.f. § 1.2.3.3) Les espèces $ArOH^{+}$ et H_2O^{+} sont observées par transfert d'hydrogène (réaction (3.6)) et par réaction d'association (réaction (3.7)), respectivement, pour la réaction de l'espèce ArO^{+} avec H_2. L'ion Fe^{+} n'est pas impacté par H_2 et peut être analysé à la masse 56.[77, 149, 160]

$$ArO^{+} + H_2 \rightarrow ArOH^{+} + H \qquad (3.6)$$

$$ArOH^{+} + H_2 \rightarrow Ar + H_2O^{+} + H \qquad (3.7)$$

Le transfert d'un atome d'oxygène est observé pour la réaction de l'ion Fe^{+} avec N_2O. FeO^{+} est formé à la masse 72 et la mesure du fer est réalisée à cette masse. [77, 160] D'autre part, due à leur faible potentiel d'ionisation, NH_3 et CH_4 réagissent avec ArO^{+} par transfert de charge tandis que l'ion Fe^{+} n'est pas impacté.[30, 161] La liaison Ar-O^{+}, présentant une faible énergie de dissociation (0,31 eV),[21] peut être rompue par collision avec un gaz inerte comme l'hélium, qui agira également avec la discrimination par l'énergie cinétique (c.f. § 1.2.3.2).

Les limites de détection du fer dans de l'eau dé-ionisée ont été étudiées par Iglesias *et al.*[77] avec un ICP-MS PQ-Excell (ThermoElemental). Une limite de détection de 150 $ng.L^{-1}$ a été atteinte en utilisant le mode collision avec l'hélium. Leurs résultats ont montrés que l'utilisation du mode réaction avec le gaz NH_3 améliore la limite de détection d'un facteur 100 comparé au mode standard avec une valeur de 24 $ng.L^{-1}$. Lorsque de l'hélium est ajouté à NH_3, une limite de détection de 7 $ng.L^{-1}$ est obtenue. En effet, lorsqu'un gaz de collision est ajouté à un gaz de réaction les ions sont mieux thermalisés. Cela augmente le temps

d'interaction avec le gaz de réaction améliorant les réactions ions/gaz. Lorsque NO_2 est utilisé, une limite de détection de 128 ng.L^{-1} est obtenue lorsque le fer est analysé à la masse 56, et 25 ng.L^{-1} à la masse 72 lorsque le fer est détecté comme l'espèce FeO^+. Niemela *et al.* [151] et Cotta *et al.*[162] ont obtenus des résultats similaires en utilisant H_2 et un mélange H_2/He sur un ICP-MS X serie (ThermoElemental). Une limite de détection de 1,2 µg.L^{-1} dans une matrice $AgNO_3$ a été reportée par Balcean *et al.*[163] en utilisant NH_3 comme gaz de réaction dans un ICP-MS Elan DRC plus (PerkinElmer). Récemment Castro *et al.*[78] ont résolu cette interférence dans une matrice verre avec CH_4 sur un appareil similaire (PerlinElmer Elan DRC II). Néanmoins la présence de calcium dans la solution conduit à la formation de l'espèce $^{40}Ca^{16}O^+$ détériorant la limite de détection à 30 µg.g^{-1}.

Précédemment, le rôle de la géométrie de la cellule de collision-réaction sur l'énergie des ions a été étudié pouvant induire des différences en termes de réactivité des ions. La résolution de l'interférence $^{56}Fe^+/^{40}Ar^{16}O^+$ à l'aide de la cellule de collision-réaction a été étudiée avec trois gaz sur les différents ICP-MS pour déterminer les limites de détection du fer dans l'acide HNO_3 0,5N. Nous avons également utilisé la moyenne résolution d'un ICP-MS à secteur magnétique pour lever l'interférence. Une comparaison entre le mode standard et le plasma froid a été effectué pour évaluer ce travail. Ce travail a ensuite été validé à l'aide d'un matériau de référence certifié.

3.2.1 Optimisation de la résolution de l'interférence

3.2.1.1 Mode opératoire

Les performances analytiques de la méthode ont été évaluées en termes de limite de détection, intensité du bruit de fond, sensibilité et erreur de mesure. Le scandium a été ajouté à une concentration de 5 µg.L^{-1} comme étalon interne. Les courbes de calibrations ont été effectuées dans une solution d'HNO_3 0,5 N avec douze points de calibration dans la gamme $0 - 2$ µg.L^{-1}. Deux échantillons de contrôle (à 0,5 et 1 µg.L^{-1}), préparées indépendamment dans une solution d'HNO_3 0,5 N, ont permis de contrôler l'erreur de mesure. L'hélium (He), le méthane (CH_4) et l'ammoniac (NH_3) de très haute pureté ont été utilisé comme gaz de collision ou de réaction dans la cellule de l'ICP-MS. Quatre ICP-MS ont été utilisé : Trois ICP-MS quadripolaire et un ICP-MS à secteur magnétique. Pour évaluer les limites de détection du fer, différentes conditions de résolution d'interférences ont été testés : le mode standard et le plasma froid, l'utilisation de la cellule de collision-réaction, et la moyenne résolution. Les résultats sont présentés sont dans le Tableau 3.2.

Les limites de détection ont été calculées avec la formule :[164]

$$Limite\ de\ détection = \frac{3\sigma}{p} \qquad (3.8)$$

Où σ est l'écart type associé à l'échantillon de blanc (HNO_3 0,5 N) et p est la pente de la courbe de calibration.

Les incertitudes sur la mesure des concentrations des échantillons de contrôle sont principalement contrôlées par les incertitudes de mesure et de calibration. Les incertitudes

associées à la concentration des solutions mono-élémentaires et à la préparation des standards représente une faible part (moins de 0,1 %) de l'incertitude sur la concentration et ne seront pas prise en compte.

Deux solutions ont été utilisées afin de déterminer le débit de gaz et les paramètres instrumentaux :

- Une solution B contenant uniquement la matrice de préparation (HNO_3 0,5 N).
- Une solution S contenant le fer à 5 µg.L^{-1} dans la matrice HNO_3 0,5 N.

Les critères de décision sont un signal de blanc (B) faible et un rapport S/B le plus élevé possible.

Conditions d'analyse	Ecran	LD	Erreur % (Niveau 1 / 2)
Quadripôle (*Perkin Elmer*)			
He	-	-	-
CH_4	Non	3	1 / 1
NH_3	-	-	-
Hexapôle (*Thermo Fisher*)			
Standard (^{57}Fe)	Oui	170	2 / 13
Plasma froid	Oui	30	38 / 1
He	Oui	55	6 / 1
	Non	54	6 / 7
CH_4	Oui	30	2 / 1
	Non	85	4 / 5
NH_3	Oui	60	8 / 1
	Non	55	8 / 1
Octopôle *(Agilent)*			
Standard (^{57}Fe)	Oui	215	8 / 2
Plasma froid	Oui	15	9 / 3
Mode haute énergie He	Oui	22	2 / 3
He	Oui	12	5 / 1
	Non	23	4 / 2
CH_4	Oui	8	2 / 1
	Non	30	4 / 3
NH_3	Oui	74	6 / 5
Secteur magnétique *(Element 2)*			
Standard (^{57}Fe)	Oui	44	3 / 10
Plasma froid	Oui	132	9 / 22
Moyenne résolution	Oui	10	4 / 4

Tableau 3.2 – Limites de détection (LD) en ng.L^{-1} et l'erreur de mesure (Erreur %) pour différents ICP-MS et différentes configurations d'instruments. Les niveaux 1 et 2 représentent respectivement les échantillons de contrôle à 0,5 et 1 µg.L^{-1}

3.2.1.2 Optimisation du Perkin Elan DRC e équipé d'un quadripôle

Le filtre de masse : paramètre Rpa et Rpq

L'Elan DRC e est équipé d'un quadripôle dont le diagramme de stabilité est très bien connu. L'optimisation du filtre de masse avec les paramètres Rpa et Rpq est nécessaire et est spécifique à chaque couple analyte/interférence.

Nous avons choisi de fixer le paramètre Rpa à 0. En effet, c'est un paramètre qui permet d'éliminer les ions de masses supérieures à l'analyte. Or, ce sont uniquement les ions de masses inférieures à l'analyte qui sont responsables d'interférences poly-atomiques. De plus, plus le paramètre Rpa est grand, plus la bande passante est étroite et plus la sensibilité est réduite.

Le paramètre Rpq a été optimisé en l'augmentant progressivement de 0,1 à 0,9 par pas de 0,05. Le rapport S/B augmente fortement pour des Rpq compris entre 0,4 et 0,5 pour atteindre ensuite un plateau. Le paramètre Rpq a été fixé au début du plateau à 0,55 (Figure 3.6).

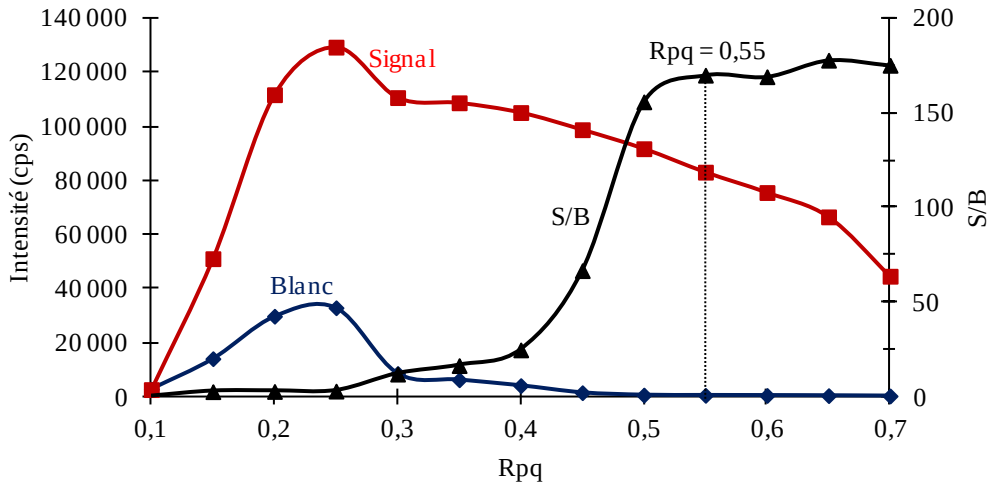


Figure 3.6 – Optimisation du paramètre Rpq pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Perkin Elan DRC e

Le débit de gaz CH_4

Le signal du blanc décroit avec le débit de CH_4, en raison de l'élimination de l'interférence ArO^{+}. Il passe de 100 000 cps à moins de 500 cps quand le débit passe de 0,1 à 0,9 $mL.min^{-1}$. Le rapport S/B est alors maximum (Figure 3.7).

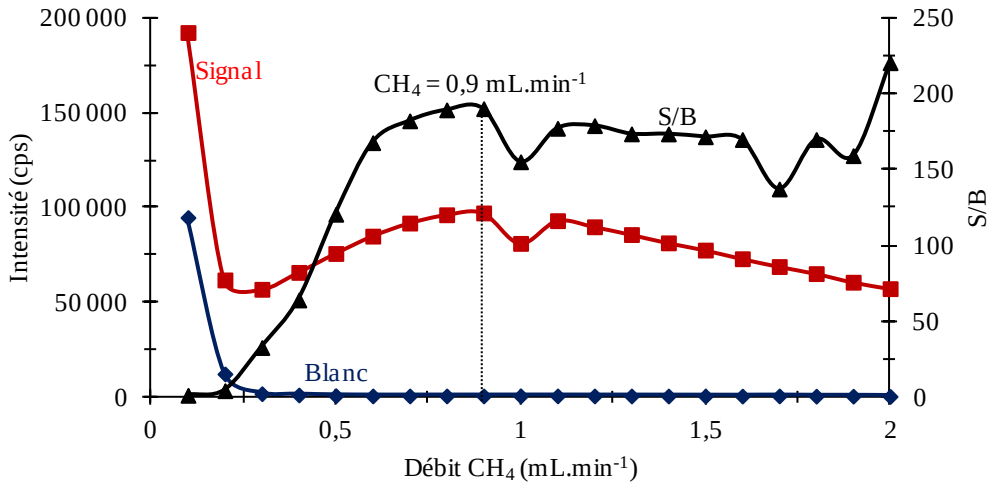


Figure 3.7 – Optimisation du débit de CH_4 pour l'ion $^{56}Fe^+$ sur l'ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC e

3.2.1.3 Optimisation du Thermo Fischer X serie II équipé d'un hexapôle

Les débits de gaz CH_4, NH_3 et He ont été optimisé afin de diminuer le bruit de fond et de maximiser le signal S/B (Figure 3.8). Les principaux paramètres instrumentaux sont résumés dans le Tableau 3.3.

Les conditions de plasma froid ont été obtenues en diminuant progressivement par pas de 50 W la puissance RF. Le signal du blanc diminue très rapidement lorsque la puissance RF diminue. Le rapport S/B augmente lorsque la puissance RF diminue pour atteindre un plateau entre 600 et 500 W (Figure 3.9). La puissance RF a été fixée à 500 W pour les conditions de plasma froid.

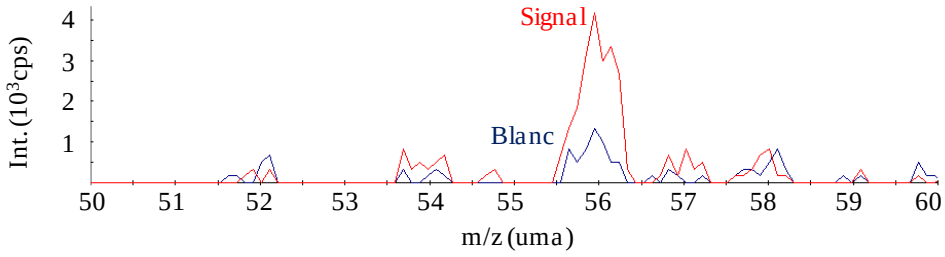


Figure 3.8 – Spectre de masse Q-ICP-MS sur le Thermo Fischer Scientifics X serie II pour une solution à 1 µg.L^{-1} de fer (—) et pour une solution contenant uniquement la matrice de préparation HNO_3 0,5 N (—).

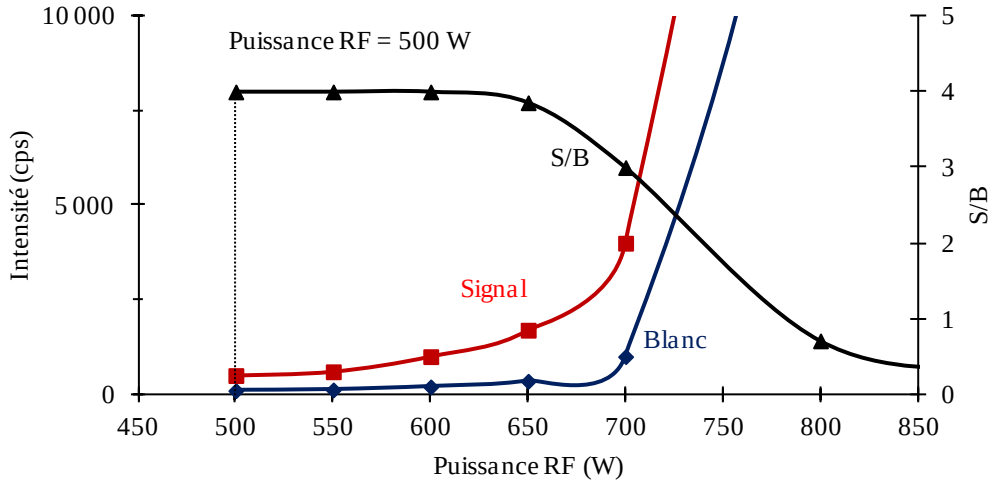


Figure 3.9 - Optimisation de la puissance du plasma pour les conditions de plasma froid pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Thermo Fischer Scientifics X serie II

3.2.1.4 Optimisation de l'Agilent Technologies 7700x équipé d'un octopôle

Les débits de gaz ont été optimisés en minimisant le signal du blanc tout en gardant un rapport S/B le plus grand possible (Figure 3.10). Par exemple pour le gaz He, le signal du blanc décroit avec le débit. Il passe de 700 000 cps à moins de 500 cps quand le débit passe de 0,5 à 6,1 mL.min^{-1}. Le rapport S/B est alors maximum avec un signal du blanc inférieur à 1 000 cps. Pour les gaz CH_4 et NH_3 le rapport S/B passe par un maximum permettant de déterminer le débit gaz idéal (Figure 3.10).

Le 7700x intègre également un mode haute énergie où le potentiel appliqué à la cellule de collision-réaction est fixé à une grande valeur négative. Le débit de gaz doit de nouveau être optimisé afin de résoudre efficacement l'interférence. De même que pour le mode He en condition normal, le rapport S/B passe par un maximum déterminant le débit de gaz optimal (Figure 3.10).

Les conditions de plasma froid ont été obtenues en diminuant progressivement la puissance RF. Le signal du blanc diminue très rapidement lorsque la puissance RF diminue. Le rapport S/B passe par un maximum pour une puissance RF de 570 W. Néanmoins sous 600 W le plasma du 7700x n'est pas stable. La puissance du plasma sera donc fixée à 600 W pour les conditions de plasma froid qui permettent néanmoins une suppression efficace de l'interférence (Figure 3.11).

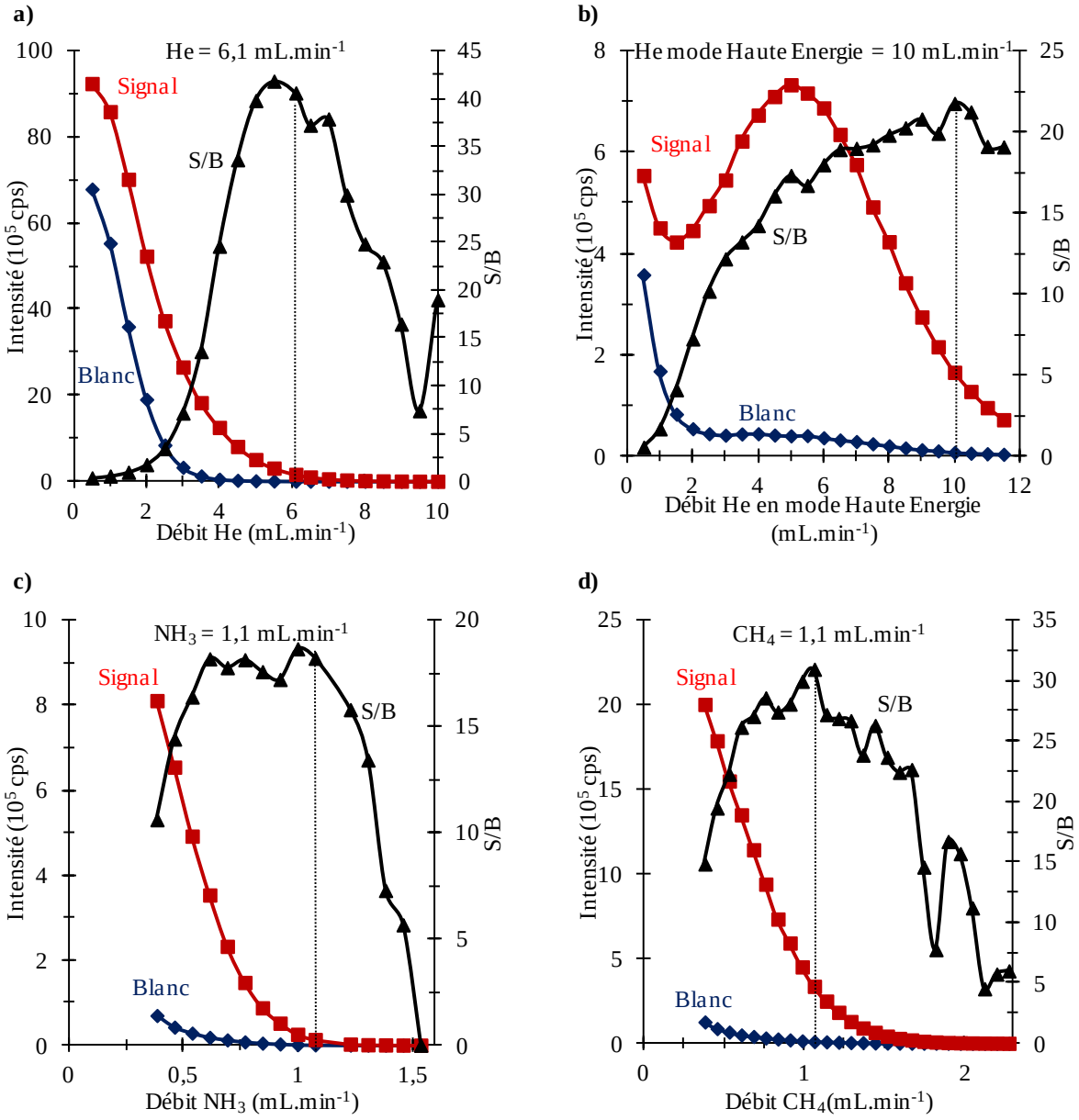


Figure 3.10 - Optimisation du débit de He (a), He en mode Haute Energie (b) NH_3 (c) et CH_4 (d) pour l'ion $^{56}Fe^+$ sur l'ICP-MS Agilent Technologies 7700x

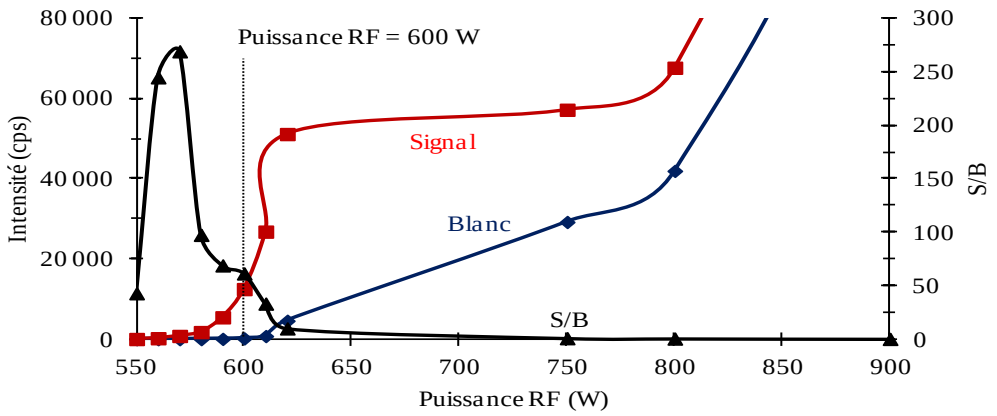


Figure 3.11 - Optimisation de la puissance du plasma pour les conditions de plasma froid pour l'ion $^{56}Fe^{+}$ sur l'ICP-MS Agilent Technologies 7700x

3.2.1.5 Paramètres instrumentaux : synthèse

Le Tableau 1.7 et le Tableau 3.3 résument les principaux paramètres des ICP-MS quadripolaire pour l'analyse du fer en utilisant la cellule de collision-réaction.

	Elan DRC e *(Perkin Elmer)*	**X7 serie II** *(Thermo Fisher)*	**7700x** *(Agilent)*
Géométrie de la cellule	Quadripôle	Hexapôle	Octopôle
Puissance RF (W)	1 100	1 250	1 550
Ecran	non	oui	oui
Mode standard			
Potentiel cellule	-	1	-8
Potentiel Quadripôle		-5,6	-3
Mode He			
Potentiel cellule	-	-14	-18
Potentiel Quadripôle		-7	-15
Débit		3	6,1
Mode He Haute Energie			
Potentiel cellule	-	-	-100
Potentiel Quadripôle			-86
Débit			10
Mode CH_4			
Potentiel cellule	-1	-18	-18
Potentiel Quadripôle	-7,5	-5	-15
Débit	0,9	0,2	1,1
Rpq	0,55	-	-
Mode NH_3			
Potentiel cellule	-	-18	-18
Potentiel Quadripôle		-8	-15
Débit		0,2	1,1

Tableau 3.3 – Paramètres des différents ICP-MS quadripolaire pour l'analyse du fer. Les débits sont en $mL.min^{-1}$. Le Potentiel Cellule et le Potentiel Quadripôle sont respectivement les potentiels appliqués à la cellule de collision-réaction et au quadripôle

3.2.1.6 Optimisation du Thermo Fischer Element 2 équipé d'un analyseur à secteur magnétique

Les paramètres de l'ICP-MS à secteur magnétique ont été optimisé afin d'obtenir une résolution d'environ 3 500 permettant de séparer l'ion $^{56}Fe^{+}$ et l'interférence $^{40}Ar^{16}O^{+}$ grâce à la moyenne résolution (Figure 3.12 et Tableau 3.4).

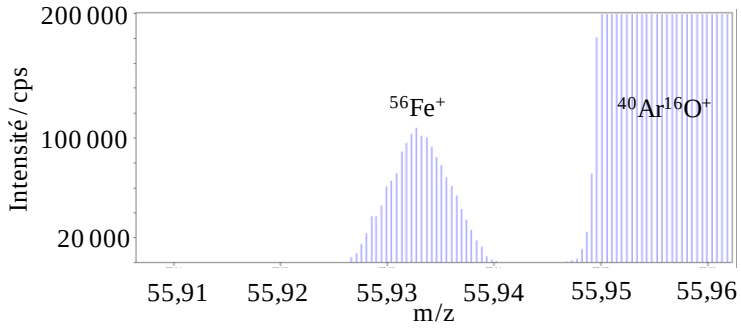


Figure 3.12 – Résolution de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ en utilisant la moyenne résolution de l'ICP-MS Element 2

	Element 2 *(Thermo Fisher)*
Puissance RF	1200 W
Débit gaz plasmagène	16 $mL.min^{-1}$
Débit gaz auxiliaire	0.80 $mL.min^{-1}$
Débit gaz de nébulisation	1.20 $mL.min^{-1}$
Type de nébuliseur	Concentrique
Type de chambre de nébulisation	Chambre de Scott
Ecran	oui
Résolution	3 000 – 3 500

Tableau 3.4 – Principales caractéristiques de fonctionnement de l'ICP-MS Thermo Fischer Element 2

3.2.2 Résultats analytiques

Les limites de détection du fer dans différentes configurations sont résumées dans le Tableau 3.2.

3.2.2.1 Le mode standard

Avec le mode standard, la mesure du fer sur les ICP-MS est réalisée sur la masse 57, libre d'interférence, car l'intensité de $^{40}Ar^{16}O^{+}$ à la masse 56 est trop grande (supérieur à 4 000 000 cps) dans le blanc pour pouvoir mesure le fer à cette masse. La mesure du fer n'est pas effectuée à la masse 54 car la présence de chrome dans la solution d'analyse peut potentiellement interférer l'analyse. Les limites de détection à la masse 57 ont été déterminées à 170 et 215 $ng.L^{-1}$ pour le X serie II et le 7700x, respectivement. L'erreur de mesure a été déterminée entre 2 et 13 % pour le X serie II, le 7700x. Les limites de détection de l'ICP-MS

quadripôlaire sont très proches de la concentration des deux échantillons de contrôle expliquant les erreurs de mesure élevées et similaires pour ces deux instruments.

La mesure du fer sur l'ICP-MS à secteur magnétique Element 2, réalisé en faible résolution, a été effectuée à la masse 57. Une amélioration de la limite de détection est obtenue avec une valeur de 44 $ng.L^{-1}$, confirmant que l'ICP-MS à secteur magnétique possède une meilleure sensibilité que l'ICP-MS quadripolaire. L'erreur de mesure a été déterminée entre 2 et 10 %.

3.2.2.2 Le plasma froid

Une possibilité pour surmonter l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ est de réduire la puissance du plasma afin d'obtenir les conditions de plasma froid. L'analyte $^{56}Fe^{+}$ peut facilement être détecté puisque le bruit de fond dû aux espèces polyatomiques d'argon est considérablement réduit. La puissance du plasma a été réduite respectivement à 500 et 600 W sur l'X serie II et sur le 7700x. Avec ces conditions, les limites de détection obtenues à la masse 56 sont significativement plus faibles que celles obtenues à la masse 57 avec le mode standard : 30 et 15 $ng.L^{-1}$, respectivement. Les erreurs de mesure sont élevées pour le premier échantillon de contrôle et acceptable pour le second.

Lorsque la puissance du plasma est réduite à 700 W sur l'Element 2, la limite de détection est détériorée comparée au mode standard avec une valeur de 132 $ng.L^{1}$. La perte de sensibilité peut expliquer la détérioration de la limite de détection. Les erreurs de mesure sont élevées (supérieur à 9 %).

3.2.2.3 La haute résolution

En théorie, une résolution de 2 500 est requise pour séparer $^{56}Fe^{+}$ de $^{40}Ar^{16}O^{+}$ et est accessible en utilisant la moyenne résolution de l'ICP-MS à secteur magnétique Element 2. La Figure 3.13.d présente la courbe de calibration obtenue en moyenne résolution. Une limite de détection de 10 $ng.L^{-1}$ est obtenue et est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec l'utilisation de la cellule de collision-réaction des ICP-MS quadripôlaire. L'erreur de mesure est inférieure à 4%.

3.2.2.4 La cellule de collision-réaction

Différentes géométries de cellule ont été testées pour tenter de réduire l'interférence $^{40}Ar^{16}O^{+}$ afin d'améliorer la limite de détection du $^{56}Fe^{+}$. Différents gaz sont suggérés par les constructeurs : CH_4 pour l'Elan DRC e, NH_3 pour le X serie II et He pour le 7700x.[165] Dans ce travail, CH_4 a été utilisé sur les trois ICP-MS, NH_3 et He sur le X serie II et le 7700x. NH_3, gaz corrosif, ne peut être utilisé sur l'Elan DRC e. De plus, le débit trop faible de gaz accessible ne permet pas de supprimer efficacement l'interférence avec He. La Figure 3.13 présente les courbes de calibration obtenues avec CH_4 comme gaz de réaction pour les trois ICP-MS.

En utilisant le mode gaz, l'intensité de l'espèce ArO^{+} décroit de plus de 99,95% et est inférieur à 1000 cps.

La meilleure limite de détection (3 ng.L^{-1}) est obtenue pour l'Elan DRC e, utilisant CH_4 comme gaz de réaction et en appliquant le filtre passe haut avec le paramètre Rpq.

Concernant le X serie II, l'utilisation d'hélium comme gaz de collision dans le but d'utiliser la discrimination par l'énergie cinétique n'est pas approprié. Néanmoins, une amélioration de la limite de détection d'un facteur 3 est obtenue comparé à la valeur obtenue par Iglesias *et al.*[77] L'utilisation de CH_4 comme gaz de réaction diminue la limite de détection d'un facteur 2. L'utilisation de NH_3, gaz suggéré par le constructeur, n'est pas adéquate pour diminuer la limite de détection comparée à CH_4. Ces deux gaz possèdent des masses proches et réagissent suivant le même mécanisme de réaction. Néanmoins, pour une même valeur de bruit de fond, la sensibilité du fer diminue d'un facteur 2. Koyanagi *et al.*[160] ont observés la formation des espèces $FeNH_3^+$ et $FeCH_4^+$ pour la réaction du fer avec NH_3 et CH_4, respectivement. Cependant, la formation de $FeNH_3^+$ a une efficacité de réaction 20 fois plus grande que la formation de l'espèce $FeCH_4^+$.[49, 160] Chiodo *et al.*[166] ont confirmés ces observations par une étude théorique de l'interaction du fer avec NH_3 et CH_4. La formation de l'espèce $FeNH_3^+$ est 4 fois plus exothermique que la formation de l'espèce $FeCH_4^+$. De plus, l'énergie de la liaison Fe-N dans $FeNH_3^+$ est 4 fois plus forte que la liaison Fe-C dans Fe-CH_4^+.[166] Même si NH_3 réagit très rapidement avec ArO^+, la formation de l'espèce $FeNH_3^+$ peut dégrader l'analyse de l'ion $^{56}Fe^+$. Néanmoins, les espèces $FeNH_3^+$ et $FeCH_4^+$ n'ont pas été observées sur nos spectres expérimentaux, probablement dû à un manque de sensibilité. Une possible réaction secondaire et un manque de sensibilité peuvent expliquer la détérioration de la limite de détection.

Pour le 7700x, l'utilisation d'hélium comme gaz de collision ou de CH_4 comme gaz de réaction donne des limites de détection comparables. La limite de détection obtenue à la masse 56 en mode gaz (10 ng.L^{-1}) est considérablement plus faible que celle obtenue en mode standard à la masse 57 (170 ng.L^{-1}). Ceci illustre la capacité de l'utilisation de la cellule de collision-réaction pour éliminer les interférences et réduire les limites de détection. Contrairement à l'X serie II, l'utilisation d'hélium comme gaz de collision permet une résolution d'interférence sans détériorer la limite de détection, la sensibilité ou le bruit de fond. L'utilisation de NH_3 ne permet pas de diminuer la limite de détection, concordant avec les résultats obtenus sur le X serie II. Le 7700x intègre également un mode haute énergie. Le potentiel appliqué à la cellule de collision-réaction est fixé à une grande valeur négative (-100 V) et un plus grand débit de gaz est appliqué. Ces nouvelles conditions donnent une énergie d'environ 100 eV aux ions et doit permettre une meilleure dissociation de l'espèce ArO^+ par collision avec l'hélium. Néanmoins, la limite de détection obtenue est légèrement plus élevée due à une diminution de l'intensité du fer.

L'interférence du fer est réduite sur les trois ICP-MS, rendant possible la mesure du $^{56}Fe^+$ avec une erreur de mesure inférieure à 8% pour le premier échantillon contrôle à 0,5 µg.L^{-1}. L'erreur de mesure diminue à moins de 3% pour le second échantillon contrôle à 1 µg.L^{-1}. Les erreurs de mesure sur les trois ICP-MS sont acceptables et comparables pour les différents gaz (moins de 5%) excepté pour le premier échantillon de contrôle lorsque He et NH_3 sont utilisés sur le X serie II (autour de 8%).

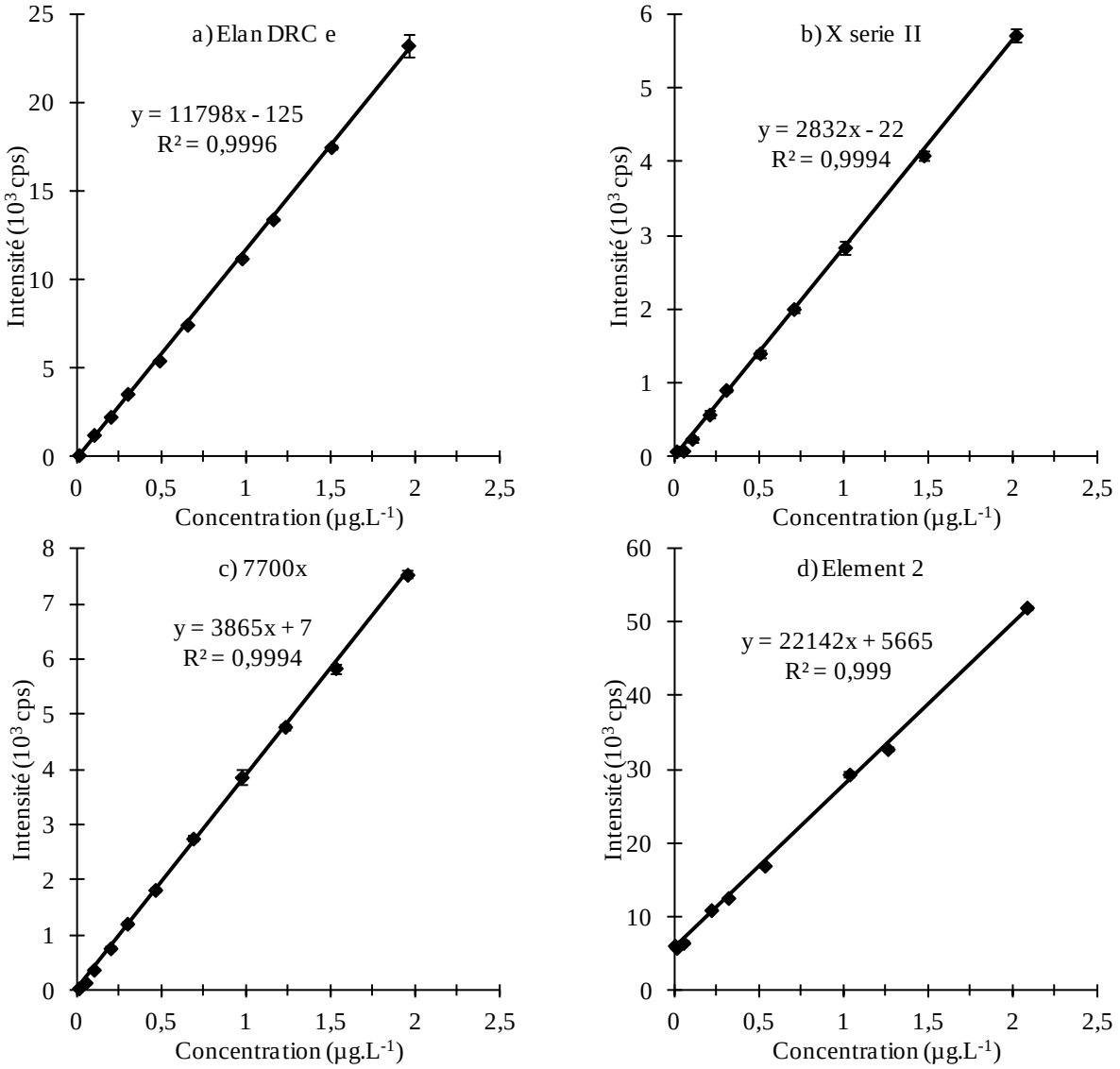


Figure 3.13 – Droites de calibration obtenue en mode CH_4 pour les ICP-MS quadripôlaires Perkin Elmer Elan DRC e (a), Thermo Fischer Scientifics X serie II (b) et Agilent Technologies 7700x (c), et en moyenne résolution pour l'ICP-MS à secteur magnétique Thermo Fischer Element 2 (d)

L'intensité du bruit de fond était légèrement plus élevée sur le X serie II que sur les autres ICP-MS. Il était de moins de 1 000 cps sur l'Elan DRC e et le 7700x, et autour de 1 200 cps pour le X serie II. L'une des explications possibles peut être que ces trois ICP-MS sont dédiés à des études différentes. En effet, notre Elan DRC e et notre 7700x sont seulement dédiés pour l'analyse de traces et d'ultra-traces dans des matrices faiblement chargées, alors que l'X serie II est utilisé pour l'analyse de traces et d'ultra-traces dans différentes matrices complexes. Une pollution de l'X serie II peut être responsable de la détérioration des limites de détection.

Le diagramme de stabilité est plus large pour l'octopôle que pour l'hexapôle ou le quadripôle,[10, 27, 28] et confère à l'octopôle une meilleure thermalisation des ions et une plus grande efficacité de l'effet de la discrimination par l'énergie cinétique. Par ailleurs, le diagramme de stabilité est très bien connu pour le quadripôle et permet de réaliser un filtre

passe haut : les interférences polyatomiques sont ainsi grandement réduites. La combinaison du mécanisme de réaction et du filtre passe haut améliore les limites de détection.

3.2.2.5 Influence de l'écran

Une meilleure transmission des ions, sensibilité et une amélioration des limites de détection semblent être obtenues avec l'addition d'un écran.[8] Pour quantifier cette amélioration, les limites de détection du fer avec et sans écran ont été réalisées sur l'X serie II et le 7700x (cette technologie n'étant pas utiliser sur l'Elan DRC e). En mode standard, sans écran, les sensibilités de l'$^{115}In^+$ et $^{238}U^+$ sont réduites respectivement d'un facteur 5 et 4 sur l'X serie II et d'un facteur 3 et 2 sur le 7700x.

Sur l'X serie II, les limites de détection avec He et NH_3 sont comparables. Lorsque CH_4 est utilisé dans la cellule, la limite de détection et les erreurs de mesure se dégradent sans l'écran.

Sur le 7700x, l'intensité du bruit de fond est similaire avec ou sans écran. L'intensité du fer est réduite respectivement d'un facteur 1,5 et 3 pour He et CH_4. Donc, la limite de détection est supérieure lorsque l'écran est enlevé. L'erreur de mesure est sensiblement comparable et est inférieure à 5 %.

La meilleure limite de détection est obtenue sur le 7700x avec l'utilisation de l'écran et de CH_4 comme gaz de réaction. L'écran améliore la limite de détection lorsque l'hélium est utilisé. Il permet un meilleur contrôle de l'énergie cinétique des ions et rend plus efficace la discrimination par l'énergie cinétique. Sur le X serie II, avec He ou NH_3, aucun effet significatif n'a été observé avec ou sans l'écran. Les limites de détection obtenues sur le X serie II sont également supérieures à celles obtenues sur le 7700x (voir le Tableau 3.2).

Favre *et al.*[1, 2] ont montré que l'addition d'un écran réduisait la distribution énergétique relative du faisceau d'ion. Avec cette caractéristique, la zone où les ions sont extraits du plasma se déplace, le potentiel plasma est minimisé et la transmission des ions est améliorée. En conséquence, le rapport signal/bruit est renforcé et les limites de détection sont améliorées ainsi que l'erreur de mesure.

L'interférence polyatomique d'oxyde d'argon ($^{40}Ar^{16}O^+$), interférant l'analyse du fer à faible concentration, peut significativement être réduite grâce à trois différentes solutions : le plasma froid, la moyenne résolution et l'utilisation de la cellule de collision-réaction. Trois ICP-MS quadripolaire équipée de trois géométries de cellule de collision-réaction et un ICP-MS à secteur magnétique ont été utilisés pour évaluer les différentes limites de détection du fer dans une solution HNO_3 0,5 N.

En mode standard, l'ICP-MS à secteur magnétique présente systématiquement une meilleure sensibilité permettant d'obtenir une limite de détection plus faible que sur un Q-ICP-MS (44 contre 170 ng.L^{-1} à la masse 57).

Avec les conditions de plasma froid, la mesure du fer peut être effectuée à la masse 56 puisque la formation de ArO^+ est réduite. Par conséquent, la limite de détection sur les

Q-ICP-MS est améliorée à 15 ng.L^{-1} sur le 7700x comparé au 215 ng.L^{-1} obtenue en standard à la masse 57 (et 30 contre 170 ng.L^{-1} pour le X serie II). Ces deux Q-ICP-MS (7700x et X serie X) ont montré de meilleurs résultats que l'ICP-MS à secteur magnétique : respectivement 15 et 30 ng.L^{-1} contre 132 ng.L^{-1}.

La plus faible limite de détection est obtenue en utilisant la cellule de collision-réaction. En effet, avec CH_4 comme gaz de réaction, les limites de détection acquises sont respectivement, 3, 8 et 30 ng.L^{-1} avec l'Elan DRC e, l'X serie II et le 7700x à la masse 56. Les limites de détection en mode gaz sont considérablement plus faibles qu'en mode standard (8 à la masse 56 contre 215 ng.L^{-1} à la masse 57 sur le 7700x). L'utilisation de l'écran améliore la limite de détection, mais seulement pour CH_4 comme gaz de réaction. Ceci est moins concluant avec He et NH_3 (voir le Tableau 3.2). Des travaux supplémentaires seraient nécessaires pour émettre une explication, mais concernant CH_4, une meilleure sensibilité et distribution énergétique des ions peuvent expliquer cette amélioration observée. L'interférence $^{40}Ar^{16}O^+$ est résolue sur l'Element 2 en moyenne résolution et la mesure de fer peut facilement être réalisée à la masse 56 avec une limite de détection obtenue à 10 ng.L^{-1}. Une amélioration de la limite de détection est obtenue comparée au mode standard (10 à la masse 56 contre 44 ng.L^{-1} à la masse 57).

Les interférences sont significativement réduites avec l'utilisation de la cellule de collision-réaction, mais ne sont pas complètement supprimées. Néanmoins, les ICP-MS quadripolaire, équipés des dernières générations de cellule de collision-réaction, sont devenues des techniques clefs pour l'analyse multi-élémentaires pour les traces et les ultra-traces : ils sont relativement simple d'utilisation, présentent de faible temps d'analyse et ont un coût raisonnable.

3.2.3 Mesure d'impuretés dans l'oxyde d'uranium

L'étude de la mesure du fer à très faible concentration a ensuite été appliquée à la mesure d'impuretés dans l'oxyde d'uranium U_3O_8. La mesure d'impuretés au niveau des traces et ultra-traces en présence d'uranium au g.L^{-1} est un challenge dû au possible effet de matrice affectant l'exactitude de mesure de la concentration des impuretés. Pour cette raison, une méthode de dissolution et de séparation à été développée pour éliminer la matrice d'uranium. Cette méthode, décrite dans une publication,[167] ne sera pas reprise ici, seul la mesure des impuretés, et plus particulièrement la mesure du fer sera détaillée.

3.2.3.1 Estimation des performances analytiques

25 impuretés (Li, Be, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sm, Eu, Gd, Dy, W, Pb, Bi et Th) ont été mesurées. Les limites de détection obtenues sur l'ICP-MS quadripolaire dans l'acide HNO_3 2N sont présentées dans le Tableau 3.5. Elles donnent une indication des performances accessibles par l'instrument. Elles n'incluent pas les effets de matrice puisqu'elles sont obtenues dans l'acide HNO_3 2 N, ni le rendement de séparation car elles ont été calculées en considérant un rendement de 100 %.

Les limites de détection ont également été estimées en utilisant la méthode de « matrix matching », dans une matrice d'uranium à 0.1 $g.L^{-1}$, correspondant à une dilution de l'échantillon d'un facteur 100 après la dilution. Elles sont également été exprimées en teneur dans le matériau. Les limites de détection de Li, Be, Zr et Ag n'ont pas été déterminées par la méthode de « matrix matching ».

L'étape de séparation permet de réduire la teneur en U d'un facteur 30 000 et de diminuer les effets de matrice. De cette manière, les limites de détection sont améliorées par un facteur 5 à 50 pour les éléments suivants : V, Cu, Cd, Sn, Gd et Th et d'un facteur légèrement inférieur à 5 pour tous les autres éléments. Ceci confirme que l'élimination de la matrice d'uranium permet une diminution des limites de détection, mais qu'elle est corrélée avec la nature de l'élément. La séparation de la matrice empêche une pollution de l'ICP également utilisé pour la détermination de trace d'uranium. Elle améliore également la productivité en supprimant un lavage complet de l'instrument durant plusieurs jours.

Elément	Valeur certifiée mg,kg^{-1} d'U	Valeur mesurée mg,kg^{-1} d'U	Recouvrement %	LD (MRC) $\mu g,kg^{-1}$ d'U	
				Sans U	Avec U
Q-ICP-MS Agilent 7700x					
Li	5,0 ± 0,2	3,8 ± 0,2	76 ±5	9	-
Be	5,4 ± 0,6	4,0 ± 0,2	76 ± 5	4	-
Ti	49,2 ± 2,6	45,5 ± 2,4	92 ± 5	65	155
V	48,7 ± 2,8	41,8 ± 2,2	86 ± 5	2	12
Cr	99 ± 2	95 ± 6	96 ± 6	17	62
Mn	24,5 ± 0,5	24,4 ± 1,6	100 ± 6	9	25
Fe	**211,6 ± 6,5**	**189,1 ± 23,0**	**89 ± 12**	**52**	**205**
Co	9,8 ± 2,0	9,4 ± 0,8	96 ± 9	2	4
Ni	147 ± 3	144 ± 5	98 ± 4	34	62
Cu	50,2 ± 1,0	47,7 ± 2,0	95 ± 4	9	75
Zn	98,6 ± 5,5	97,7 ± 9,0	97 ± 7	4	124
Zr	59,9 ± 4,1	64,1 ± 1,2	107 ± 7	90	-
Mo	147 ± 5	136 ± 17	93 ± 13	9	6
Ag	10,4 ± 1,6	11,7 ± 1,0	112 ± 9	1	-
Cd	4,9 ± 0,7	4,9 ± 0,2	100 ± 3	2	12
In	9,4 ± 1,0	7,5 ± 0,4	80 ± 5	1	2
Sn	18,5 ± 5,6	16,5 ± 2,2	89 ± 14	13	633
Sm	0,50 ± 0,12	0,51 ± 0,02	102 ± 2	1	3
Eu	0,52 ± 0,03	0,52 ± 0,02	100 ± 2	1	1
Gd	0,56 ± 0,06	0,58 ± 0,02	103 ± 2	2	19
Dy	0,50 ± 0,06	0,46 ± 0,02	92 ± 4	1	1
W	100 ± 9	89 ± 4	90 ± 2	2	2
Pb	101 ± 3	86 ± 5	89 ± 4	4	2
Bi	24,4 ± 1,9	19,9 ± 1,0	81 ± 5	1	1
Th	6,2 ± 0,8	6,4 ± 0,2	103 ± 2	1	3
SF-ICP-MS Thermo Fischer Element 2					
Fe	**211,6 ± 6,5**	**207,4 ± 13,6**	**98 ± 3**	**34**	**-**

- non déterminée

Tableau 3.5 – Limites de détection dans le matériau et résultats expérimentaux ($mg.kg^{-1}$ d'U) pour le matériau de référence certifié « morille » pour le QICP-MS Agilent 7700x et l'ICP-MS à secteur magnétique Thermo Fischer Element 2

La procédure développée à été vérifiée en utilisant le matériau de référence certifié (MRC) « Morille » (CETAMA, France). La concentration des différents éléments présents dans le MRC ont été quantifié par la méthode de calibration externe. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 3.5 avec les pourcentages de recouvrements. La valeur mesurée est la moyenne de huit déterminations indépendantes sur la même dissolution.

Les résultats analytiques sont en accord satisfaisant avec les valeurs certifiées excepté pour Li, Be, In, V, Pb et Bi où les valeurs sont légèrement sous-estimées (20 %).

Les éléments peuvent être divisés en deux groupes. Le premier inclut dix-neuf éléments (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sm, Eu, Gd, Dy, W et Th) avec un recouvrement incluant la valeur certifiée. Le deuxième contient six éléments (Li, Be, V, In, Pb et Bi) où les recouvrements sont entre 70 et 90 %. Néanmoins, le recouvrement est supérieur à 80 % pour V, In, Pb et Bi. Quelques tests en augmentant le volume d'élution de la résine augmente de recouvrement supérieur à 90 %. Les mauvais recouvrements de Li et Be sont sous investigation.

Dans le but d'estimer la qualité de nos résultats analytiques, les valeurs de répétabilité sont également reportées dans le Tableau 3.5. Les mesures sont très répétables, inférieures à 6 %. Ces faibles valeurs démontrent que la procédure analytique est parfaitement contrôlée et validée.

3.2.3.2 Mesure du fer comme impuretés dans une matrice uranium

Nous avons choisi de mesurer le fer avec l'aide de la moyenne résolution sur l'Element 2 et en utilisant He sur le 7700x, même si CH_4 améliore la limite de détection. La liste des impuretés a mesuré inclut Mn dont nous avons observé qu'il réagissait légèrement avec CH_4 pour formé MnH^+ à la masse 56 et interférant avec l'analyse du fer. Par conséquent, l'utilisation de gaz pour améliorer la sensibilité doit être étudiée en terme de sensibilité mais également en terme de nouvelles interférences pouvant être formée avec les autres impuretés présentes. Avec la moyenne résolution, une amélioration de l'exactitude de mesure et de la répétabilité est observée pour le fer (valeur certifiée 211,6 ± 6,5 $mg.kg^{-1}$ d'U) : une valeur de 207.4 ± 6.5 $mg.kg^{-1}$ d'U a été obtenue avec une répétabilité de 3 % en moyenne résolution avec le SF-ICP-MS comparé à 189.1 ± 23 $mg.kg^{-1}$ d'U avec une répétabilité de 6 % en utilisant la cellule de collision-réaction d'un Q-ICP-MS. L'interférence $^{40}Ar^{16}O^+$ est correctement résolue en moyenne résolution et sa mesure y est effectuée à la masse 56. Néanmoins, les teneurs mesurées sont cohérentes pour les deux ICP-MS.

3.3 Energies des ions dans la cellule de collision-réaction et application à la résolution de l'interférence $^{56}Fe^+/^{40}Ar^{16}O^+$: conclusion

Les trois ICP-MS quadripolaire considérés dans ce travail sont équipés de cellule de collision-réaction avec des géométries différentes : quadripôle (Perkin Elmer Elan DRC e), hexapôle (Thermo Fischer Scientific X serie II) et octopôle (Agilent Technologies 7700x).

La mesure du fer, éléments d'intérêt de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), par ICP-MS à l'état d'ultra-traces dans une matrice uranium est une opération délicate. La principale limitation de sa mesure est la présence de l'interférence $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$. Différentes techniques peuvent être mise en place pour la surmonter : la méthode standard avec la mesure d'un isotope non interféré, les conditions de plasma froid, la moyenne résolution à l'aide d'un ICP-MS à secteur magnétique et l'utilisation de la cellule de collision-réaction. Les meilleures limites de détection et conditions de mesure ont systématiquement été obtenues en utilisant le mode réaction des ICP-MS quadripolaire et sont similaires à celle acquise avec la moyenne résolution (≈ 10 ng.L^{-1}). Une limite de détection identique a été déterminée en utilisant le mode collision de l'Agilent 7700x grâce à la discrimination par l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique E_i des ions dans la cellule des trois Q-ICP-MS est contrôlée principalement par la valeur du potentiel V_{ccr} appliqué à la cellule. Une relation linéaire entre cette tension et l'énergie a été établie pour ces trois ICP-MS. L'énergie accessible est comprise entre quelques eV et une vingtaine d'eV. Le coefficient α, β_i et le potentiel plasma V_p sont très proche et la principale différence provient de la température plasma T_0 d'où les ions sont extraits, nettement plus chaude pour l'ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC e, dû à l'absence d'écran. Néanmoins cette différence de température n'a qu'une légère influence sur l'énergie des ions.

Ce travail a démontré, expérimentalement et théoriquement, que les trois ICP-MS quadripolaire utilisés pour cette étude présentent des sensibilités très proche pour le fer (les énergies des ions sont très similaires suivant les différents systèmes). La principale différence provient de la température cinétique du plasma due à la présence de l'écran permettant d'améliorer la sensibilité lorsque ce dispositif est utilisé sur l'X serie II et le 7700x et permet d'obtenir les même limites de détection que l'Elan DRC e (avec CH_4 comme gaz de réaction).

4 Réaction de métaux de transitions, de lanthanides et d'actinides dans la cellule de réaction : Etude expérimentale

Dans le cadre des études menées au Commissariat à l'Energie Atomique pour obtenir des données neutroniques et étudier le comportement sous irradiation des cibles de transmutation, il est nécessaire de caractériser précisément les produits de fission et d'activation. Des programmes d'irradiation d'aiguilles de combustible, composées d'éléments et d'isotopes variés, ont été lancés en 2003 dans le réacteur à neutrons rapides Phénix. Parmi les cibles, plusieurs concernent les métaux de transitions de la 5ème période ($^{101, 102,104}$Ru, ^{103}Rh, $^{104, 105, 106}$Pd et $^{107, 109}$Ag) et les lanthanides (^{140}Ce, ^{141}Pr, $^{143, 145, 146}$Nd, $^{147, 149, 150, 152}$Sm, ^{153}Eu et $^{154, 155, 156, 157}$Gd).

La caractérisation du combustible irradié des centrales nucléaires est une donnée importante pour le comportement du combustible dans le réacteur, mais aussi pour le retraitement, la gestion des déchets, le stockage des combustibles et la sureté. Il est donc nécessaire de connaitre le comportement sous irradiation des cibles d'éléments présents dans le combustible tels que les actinides ($^{233, 234, 235, 238}$U, ^{237}Np, $^{238, 239, 240, 242}$Pu, Am et Cm).

Le service est chargé de mettre en œuvre des techniques d'analyse élémentaire et isotopique afin de caractériser les radionucléides présents dans les cibles avant et après irradiation. Ces mesures sont réalisées par spectrométrie de masse. La présence de nombreuses interférences isobariques vient compliquer l'analyse. Le pouvoir de résolution nécessaire est généralement trop élevé pour lever les interférences à l'aide d'un ICP-MS à secteur magnétique, ce qui justifie l'utilisation de la cellule collision-réaction.

La littérature fournit des résultats, obtenus pour la plupart sur un SIFT-ICP-MS, pour de nombreux gaz tel que NO, O_2, D_2O, CO_2, NO_2, N_2O, COS, CS_2, NH_3, CH_4, CH_3F, CH_3Cl, SF_6, C_6H_6, C_6F_6.[4, 36, 40-51, 91, 98, 160, 168-170] La validité de ces résultats doit cependant être démontrée sur un Q-ICP-MS usuel où les ions entrent dans la cellule de réaction avec une énergie non nulle permettant de transgresser certaines lois thermodynamiques. L'étude expérimentale de la réactivité des éléments constituant ces cibles en phase gazeuse, permet de déterminer quel gaz est adapté pour résoudre chacune des interférences. L'aspect cinétique des réactions et les effets de matrice, dus à des éléments présents en forte concentration dans les cibles, ne doivent également pas être oubliés. L'objectif des expériences réalisées est une étude exploratoire de la réactivité en phase gazeuse des éléments de transition de la 5ème période, des lanthanides et des actinides afin de déterminer les gaz d'intérêt pour lever des interférences.

4.1 Conditions expérimentales

Les mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées sur un ICP-MS quadripolaire X serie I et serie II (Thermo Fischer Scientific) équipé d'une cellule de collision/réaction dont les principaux paramètres sont résumés dans le Tableau 1.7. Les spectres ont été enregistrés jusqu'à la masse de 245 uma (X serie II) et 258 uma pour l'analyse des actinides sur le X serie I nucléarisé, car sur ces instruments commerciaux l'électronique du quadripôle limite la gamme de masse analysable.

Le réglage du l'optique ionique, du débit de nébulisation et la position de la torche de l'instrument ont été optimisés chaque jour avec une solution multi-élémentaire pour vérifier les performances de l'appareil (SPEX) en mode standard. Cette solution contient 1 $\mu g.L^{-1}$ d'uranium et d'indium. Elle est utilisée pour maximiser la sensibilité, et réaliser un test de stabilité court terme. Les sensibilités obtenues sont meilleures que 150 000 $cps.s^{-1}.\mu g^{-1}.L$ avec un écart type inférieur à 1 % pour 10 mesures d'une minute. En mode réaction, une solution d'1 $\mu g.L^{-1}$ d'indium, qui ne réagit pas avec le gaz, a été utilisée pour maximiser la sensibilité de chaque débit de gaz. Une solution contenant exclusivement l'acide de préparation (HNO_3 0,5 N) permet de contrôler le bruit de fond et d'éventuelles réactions parasites liées au gaz.

Des solutions mono-élémentaires sont préparées à partir de solutions standards SPEX à 1000 $mg.L^{-1}$ pour Zr, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, La, Eu, Ce et U où à partir de solutions mono-isotopiques pour ^{142}Nd, ^{152}Sm, ^{160}Gd, ^{164}Dy, ^{166}Er et ^{174}Yb diluées dans une solution d'acide nitrique à 0,5 N. Les solutions mono-élémentaires et mono-isotopiques des actinides radioactives (Np, Pu, Am et Cm) ont été obtenues à l'aide de solutions étalon certifiées. Cette solution d'acide nitrique à 0,5 N est préparée par dilution d'acide nitrique distillé 14,3 N avec de l'eau deionisée. La solution d'acide nitrique distillé est obtenue en distillant une solution d'HNO_3 Normatom à 65% avec le system « Evapoclean » (Analab). L'indium, ne réagissant pas avec les gaz, a été ajouté dans chaque échantillon pour suivre la diminution d'intensité consécutive à l'introduction de gaz dans la cellule de réaction.

Les gaz de haute pureté ont été utilisés pour éviter les réactions secondaires avec des impuretés de gaz. Néanmoins, l'ammoniac deutéré trois fois (ND_3) à 99,75 %, a été employé pour vérifier les résultats obtenus avec NH_3. Tous les débits de gaz donnés ont été corrigés afin d'avoir le véritable débit dans la cellule (c.f. § 1.2.3).

4.2 Réactivité de métaux de transition : Ru, Pd, Ag, Cd, Sn

La réactivité de cinq éléments de transition (Ru, Pd, Ag, Cd et Sn) a été examinée pour différents gaz tout en faisant varier le débit. De nombreuses cibles de métaux de transition présentent des interférences isobariques (Tableau 4.1). Le zirconium a également été ajouté à la liste. En effet, l'ion Zr^+ réagit très fortement, notamment avec les atomes d'oxygène, formant de manière exothermique et très rapide l'espèce ZrO^+ interférant avec les éléments étudiés : $\Delta_r H(Zr^+ + O_2 \rightarrow ZrO^+ + O) = -374\ kJ.mol^{-1}$, constante cinétique de réaction de $5{,}0 \times 10^{-10}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ et efficacité de réaction de 0,82.[3, 38, 46]

m/z	Interférence	m/Δm	m/z	Interférence	m/Δm
104	Pd/Ru	74 484	108	Ag/ZrO	17 982
106	Pd/Cd	35 503	108	Cd/ZrO	25 508
106	Pd/ZrO	27 430	109	Ag/Cd	474 388
106	Cd/ZrO	15 474	110	Pd/Ag	116 492
107	Pd/Ag	3 017 106	110	Pd/Cd	50 848
108	Pd/Ag	52 414	110	Ag/Cd	35 397
108	Pd/Cd	374 143	110	Pd/ZrO	27 911
108	Ag/Cd	60 953	110	Ag/ZrO	22 516
108	Pd/ZrO	27 374	110	Cd/ZrO	61 877

Tableau 4.1 – Interférences isobariques présentent dans les cibles liées aux métaux de transition et résolution nécessaire pour les couples d'interférences

4.2.1 Les gaz oxygénés : O_2, CO, CO_2 et N_2O

La réactivité de six éléments de transition (Zr, Ru, Pd, Ag, Cd et Sn) a été étudiée en utilisant O_2, CO, CO_2 et N_2O comme gaz de réaction (Figure 4.1).

L'intensité de l'ion Zr^+ diminue brutalement lors de la réaction avec O_2, N_2O et CO_2 (Figure 4.1). L'ion Zr^+ réagit de façon totale et forme majoritairement ZrO^+ (Figure 4.2.f pour la réaction de Zr^+ avec N_2O), comme le laissent prévoir les enthalpies de réaction : elles sont négatives (Tableau 4.2). La diminution de l'intensité de Zr^+ est plus progressive lors d'ajout de CO dans la cellule de réaction. Zr^+ forme également ZrO^+ mais en contradiction avec les enthalpies de réaction (Tableau 4.2). Le rôle de l'énergie est mis en évidence : elle permet l'observation de réaction endothermique de quelques dizaines de $kJ.mol^{-1}$. La réaction observée peut également provenir d'une réaction avec une impureté présente dans le gaz tels que O_2 ou H_2O.

Elément	O_2	CO	CO_2	N_2O	NO
Zr^+	-374	+205	-340	-750	-504
Ru^+	+106	+683	+140	-225	-24
Pd^+	+290	+867	+323	-41	+160
Ag^+	+377	+238	+411	+46	+247
Cd^+	-	-	-	-	-
Sn^+	+182	+293	+216	-149	+52

- données non disponibles

Tableau 4.2 – Enthalpies de réaction, $\Delta_r H$ en $kJ.mol^{-1}$, pour la formation du monoxyde tirée de la référence [38]

Les signaux des ions Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ suivent celui de l'indium pour la réactivité avec O_2, CO_2 et CO (Figure 4.1). Aucune réactivité n'est observée comme le laissent prévoir les enthalpies de réactions (Tableau 4.2). De même, l'ion Ru^+ ne réagit ni avec CO_2, ni avec CO. Une faible réactivé est observée avec O_2 où l'ion Ru^+ forme RuO^+ (moins de 5 %) exclusivement pour les plus faibles débits de gaz.

D'après les enthalpies de réaction, N_2O devrait posséder un fort potentiel pour lever des interférences (Tableau 4.2). Les ions Ru^+, Pd^+ et Sn^+ possèdent des enthalpies de réaction négative alors qu'elle est positive pour Ag^+. Aucune donnée n'est disponible pour Cd^+. Aucune réactivité n'est observée pour les ions Ru^+, Pd^+, Ag^+ et Cd^+ (Figure 4.1 et Figure 4.2). L'ion Sn^+ réagit très légèrement avec N_2O pour former en petite proportion, moins de 10 %, SnO^+ et $SnOH^+$ (Figure 4.2.e et Figure 4.3). Les données disponibles dans la littérature et acquises sur un SIFT-ICP-MS sont en accord avec la non observation de transfert d'atome d'oxygène : Lavrov *et al.*[48] observent seulement la formation de $M(N_2O)^+$ (avec M = Ru, Pd, Ag, Cd et Sn) avec une très faible efficacité de réaction (inférieur à 0,00043). Notons que l'espèce $M(N_2O)^+$ n'est pas observée dans nos expériences (Figure 4.2).

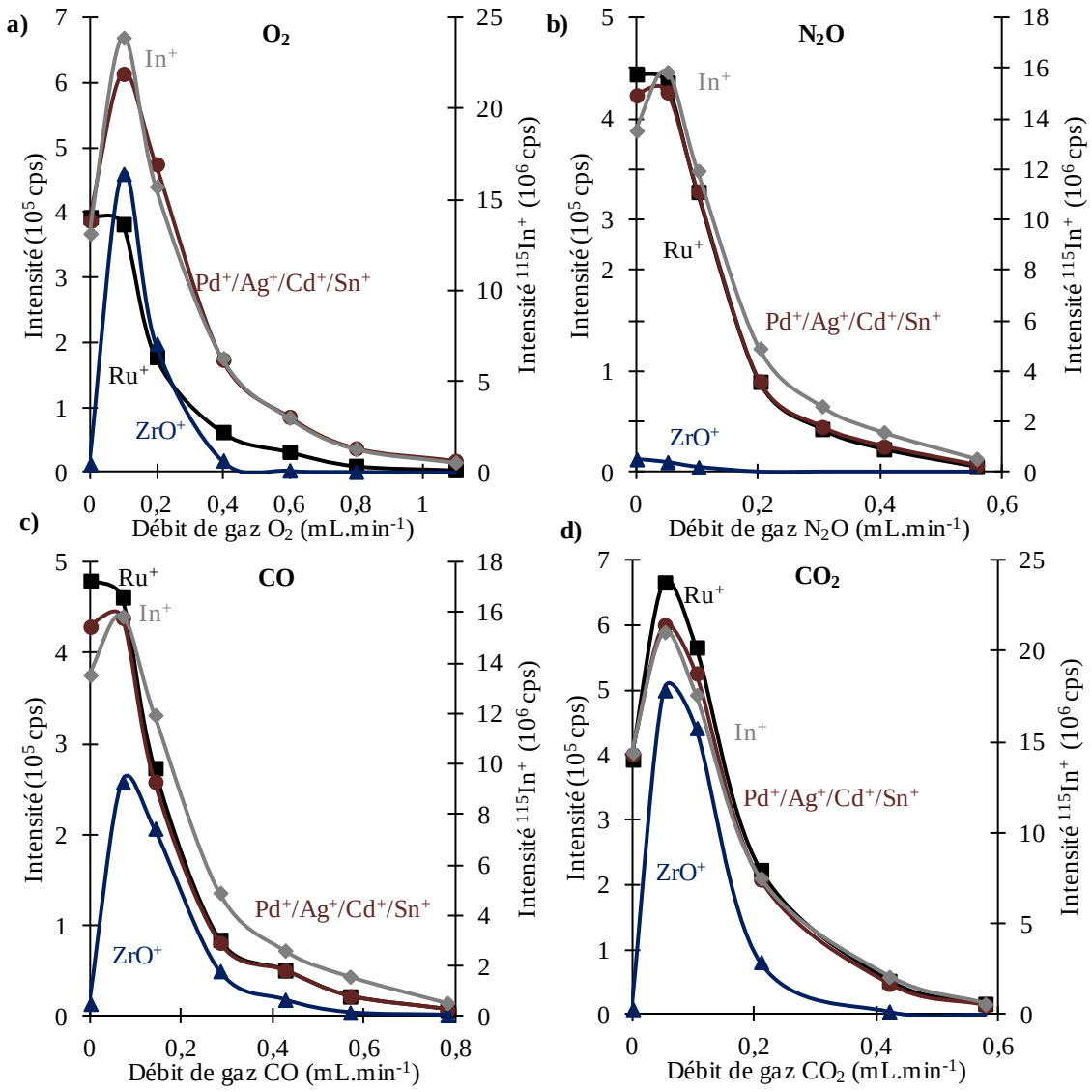


Figure 4.1 –Profils de réactivité pour la réaction de Zr^+ (▲), Ru^+ (■) et $Pd^+/Ag^+/Cd^+/Sn^+$ (●) avec O_2 (a), N_2O (b), CO (c) et CO_2 (d) obtenue sur l'ICP-MS X serie II. L'indium (♦) qui ne réagit pas a été ajouté pour suivre la diminution de l'intensité lors de l'introduction de gaz

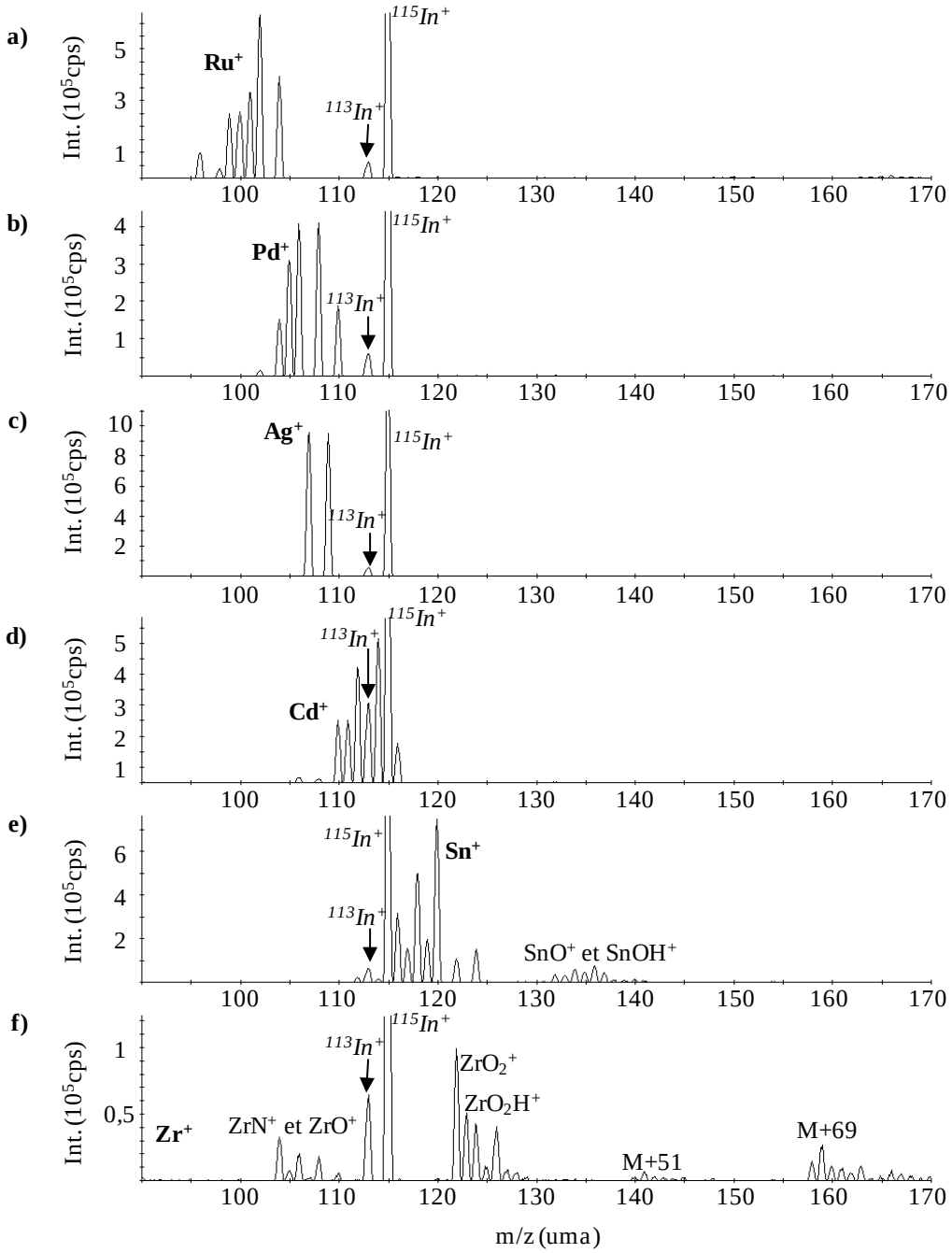


Figure 4.2 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions standards à 20 µg.L^{-1} de Ru$^+$ (a), Pd$^+$ (b), Ag$^+$ (c), Cd$^+$ (d), Sn$^+$ (e) et Zr$^+$ (f) avec N_2O comme gaz de réaction (0,05 mL.min^{-1})

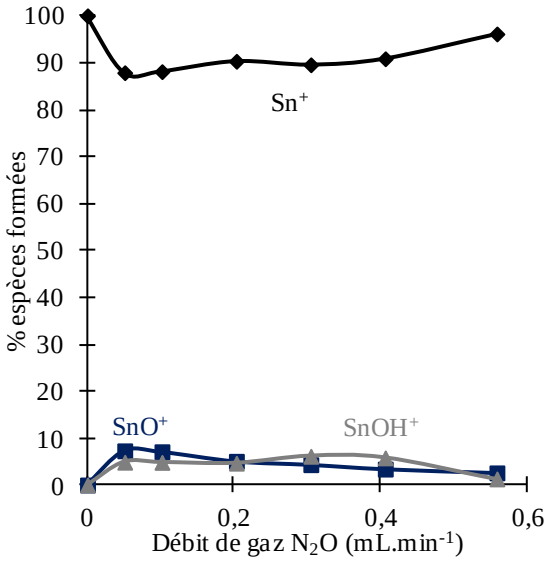


Figure 4.3 – Influence du débit de N_2O sur le pourcentage d'espèces formées pour la réaction de Sn^+ avec N_2O

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que N_2O, O_2, CO et CO_2 ne sont pas des gaz appropriés pour lever ces interférences.

4.2.2 Le méthane : CH_4

La réactivité des ions Ru^+, Pd^+ et Ag^+ avec CH_4 (Tableau 4.3) comme gaz de réaction, est faible et conduit à la formation de différents composés carbonés. L'ion Ru^+ forme majoritairement un produit à la masse M+42 pouvant correspondre à l'espèce de formule brute $Ru(C_3H_6)^+$ alors que les ions Pd^+ et Ag^+ forment principalement un produit à la masse M+44 pouvant correspondre à $M(C_3H_8)^+$. Notons que d'autres produits secondaires sont formés aux masses M+58 ($RuC_4H_{10}^+$), 60 ($RuC_4H_{12}^+$) et 82 ($RuC_6H_{10}^+$) pour l'ion Ru^+ et M+28 ($PdC_2H_4^+$), 62 ($PdC_4H_{14}^+$) et 88 ($Pd(C_3H_8)_2^+$) pour Pd^+ dont de possibles formules brutes sont données entre parenthèses. Les ions Cd^+ et Sn^+ ne réagissent pas. La formation de $ZrCH_2^+$ et $ZrCH_4^+$ est observée en grande quantité.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que CH_4 n'est pas un gaz approprié pour lever les interférences.

Gaz	Elément	Produits principaux	Type de réaction
CH_4	Zr^+	$ZrCH_4^+$, $ZrCH_2^+$	Partielle
	Ru^+	$Ru(C_3H_6)^+$	Partielle
	Pd^+	$Pd(C_3H_8)^+$	Partielle
	Ag^+	$Ag(C_3H_8)^+$	Partielle
	Cd^+	-	Aucune
	Sn^+	-	Aucune

Tableau 4.3 – Réactivité comparée de six éléments de transitions Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec CH_4 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)

4.2.3 L'ammoniac : NH_3

La réaction des ions Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec NH_3 est faible et conduit à la formation en petites proportions d'adduits $M(NH_3)_{1-3}^+$. Moins de 4 % des métaux M^+ ont réagi et se trouvent sous la forme $M(NH_3)_{1-3}^+$ pour un débit de NH_3 de 0,1 $mL.min^{-1}$ (Figure 4.4). L'ion Zr^+ réagit fortement pour former l'espèce $ZrNH^+$ par perte d'une molécule de H_2. L'addition de NH_3 est ensuite observée sur le complexe préalablement formé ($ZrNH(NH_3)_{0-5}^+$).

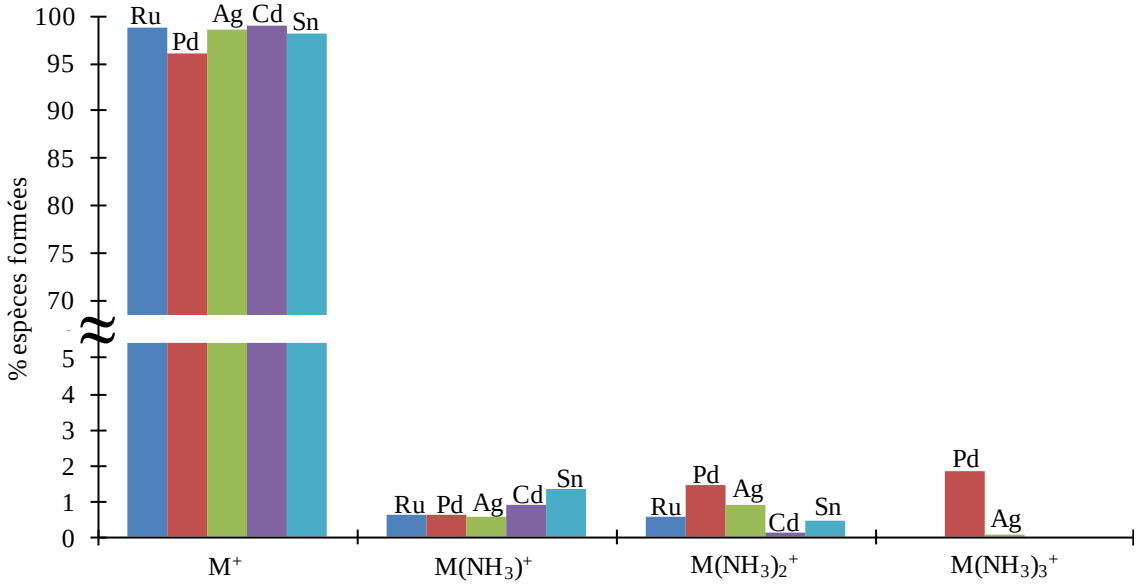


Figure 4.4 – Pourcentage d'espèces formées pour la réaction de Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec CH_4 (0,05 $mL.min^{-1}$)

L'ensemble de ces résultats permettent de conclure que NH_3 n'est pas un gaz approprié pour lever ces interférences.

4.2.4 Le chlorométhane : CH_3Cl

Le spectre d'une solution contenant seulement l'acide de préparation HNO_3 (Figure 4.5.a) possède de nombreux pics dus à la formation d'espèce ionisé avec le gaz ($C_2H_5Cl_2^+$, …). Notons que l'indium, gaz généralement inerte vis-à-vis de très nombreux gaz, réagit avec CH_3Cl pour former le complexe $InCH_3Cl^+$ à la masse 165 et un autre composé à la masse M+18 probablement due à InH_2O^+.

La réactivité du palladium avec CH_3Cl (Figure 4.5.b) comme gaz de réaction conduit à la disparition de l'ion Pd^+ sans que ne soit observé de formation de produit de réaction. L'enthalpie de réaction positive (Δ_rH = +277 $kJ.mol^{-1}$)[38] pour la réaction de transfert de charge ($Pd^+ + CH_3Cl \rightarrow Pd + CH_3Cl^+$) induit à invoquer un autre type de réaction comme la formation d'un composé moléculaire neutre ou d'un composé ionisé de masse plus grande que 250 qui est la masse limite de notre instrument. La même réactivité est observée pour les ions Zr^+ (+422 $kJ.mol^{-1}$), Ru^+ (+371 $kJ.mol^{-1}$) et Sn^+ (+373 $kJ.mol^{-1}$), possédant également une enthalpie de réaction positive pour la réaction de transfert de charge. La réaction d'Ag^+

avec CH_3Cl (Figure 4.5.c) conduit à la formation de l'adduit majoritaire $Ag(CH_3Cl)_2^+$ à la masse M+100 dont l'amas isotopique correspond à un composé avec deux chlores. Un composé secondaire est détecté à la masse M+67 dont l'amas isotopique correspond à Ag^+ sans ajout de Cl. La réaction de Cd^+ avec CH_3Cl (Figure 4.5.d) montre la formation de deux adduits $Ag(CH_3Cl)_{1\text{-}2}^+$ et d'un composé à la masse M+68.

La différence de réactivité observée entre le palladium, l'argent et cadmium peut permettre la mesure du cadmium et de l'argent en supprimant les interférences Pd^+/Cd^+ et Pd^+/Ag^+. La résolution de la triple interférence $^{110}Pd^+/Ag^+/Cd^+$ n'est en revanche pas envisageable.

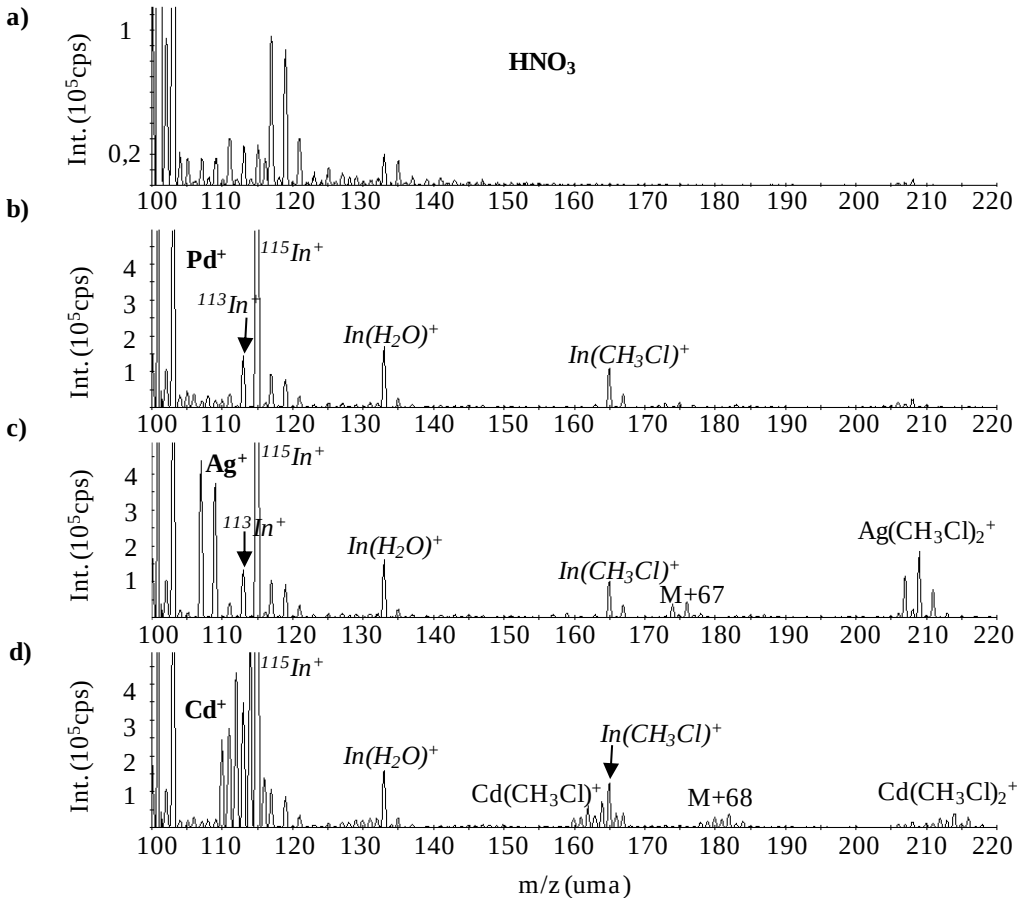


Figure 4.5 – Spectre de masse de solutions standard à 20 µg.L^{-1} de HNO_3 (a) Pd (b), Ag (c) et Cd (d) avec CH_3Cl comme gaz de réaction (0,04 mL.min^{-1})

4.2.5 L'éthylène : C_2H_4

La Figure 4.6 présente le profil de la réaction des cinq métaux de transition avec C_2H_4. L'intensité de Ru^+ diminue brutalement à 0,1 mL.min^{-1}, où l'intensité de Ru^+ représente moins de 3 % de l'intensité observée en mode standard (Figure 4.6.a). La réactivité de ruthénium est forte. Néanmoins, la disparation de Ru^+ se traduit seulement par la formation de quelques produits hydrogénocarbonés en très petite quantité. La disparition de Ru^+ doit donc provenir d'un autre type réaction. L'enthalpie de réaction positive ($\Delta_r H$ = +303 kJ.mol^{-1})[38] pour la réaction de transfert de charge ($Ru^+ + C_2H_4 \rightarrow Ru + C_2H_4^+$) induit à invoquer un autre

type de réaction comme par exemple la formation d'une espèce moléculaire neutre composé de ruthénium.

Le signal de Sn^+ suit celui de l'ion In^+, il décroit néanmoins plus vite quand le débit de gaz augmente (Figure 4.6.a). Ceci reflète une faible affinité pour C_2H_4. Les produits de réaction $Sn(C_2H_4)_{1-2}^+$ sont observés en faible quantité (moins de 3 %).

L'intensité des pics des ions Pd^+, Ag^+ et Cd^+ diminue légèrement avec l'augmentation de débit de C_2H_4 (Figure 4.6). Ceci reflète une certaine affinité de ces éléments pour le gaz conduisant à la formation d'adduit $M(C_2H_4)_n^+$ (n = 2-3 pour Pd, 1-2 pour Ag et 1 pour Cd). Notons que les espèces $Ag(C_2H_4)_3^+$ et $Cd(C_2H_4)_2^+$ sont également observées en très petites quantités.

La différence de réactivité observée entre le ruthénium et le palladium peut permettre la mesure du palladium en supprimant les interférences Ru^+/Pd^+ dans les cibles ^{101}Ru et ^{102}Ru.

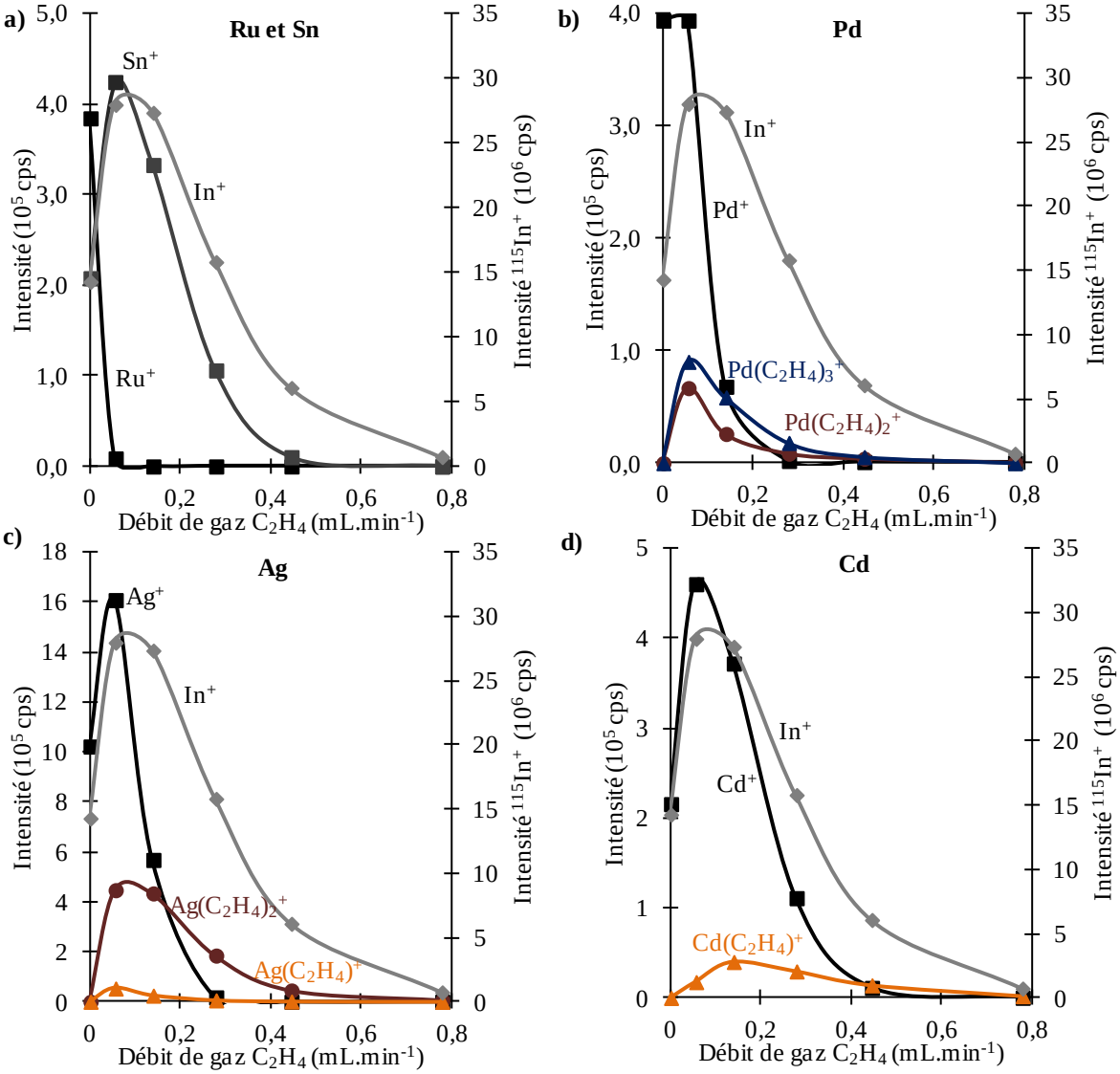


Figure 4.6 - Profils de réactivité pour la réaction de Ru^+/Sn^+ (a), Pd^+ (b), Ag^+ (c) et Cd^+ (d) avec C_2H_4 obtenue sur l'ICP-MS X serie II.
L'indium (♦) qui ne réagit pas a été ajouté pour suivre la diminution de l'intensité lors de l'introduction de gaz

4.2.6 Le propane : C_3H_8

Aucune réactivité n'est observée pour les ions Cd^+ et Sn^+ avec C_3H_8 (Tableau 4.4). Les ions Ru^+, Pd^+ et Ag^+ réagissent de façon totale formant différents composés carbonés. Un composé à la masse M+82 ($Ru(C_6H_{10})^+$) est formé majoritairement pour l'ion Ru^+. L'ion Pd^+ forme majoritairement les complexes aux masse M+28 ($Pd(C_2H_4)^+$), M+44 ($Pd(C_3H_8)^+$), M+72 ($Pd(C_2H_4)(C_3H_8)^+$) et M+88 ($Pd(C_3H_8)_2{}^+$), alors qu'un complexe à la masse M+44 ($Ag(C_3H_8)^+$) est observé pour la réaction de l'ion Ag^+.

Cette différence de réactivité peut-être intéressante pour permettre de la mesure du ruthénium et du palladium en supprimant les interférences Ru^+/Pd^+ dans les cibles ^{101}Ru et ^{102}Ru. Le ruthénium est mesurable à la masse M+82 ($Ru(C_6H_{10})^+$) alors que le palladium est mesurable aux masses M+28 ($Pd(C_2H_4)^+$), M+44 ($Pd(C_3H_8)^+$), M+72 ($Pd(C_2H_4)(C_3H_8)^+$) et M+88 ($Pd(C_3H_8)_2{}^+$).

Gaz	Elément	Produits principaux	Type de réaction
C_3H_8	Zr^+	Nombreux produits	Totale
	Ru^+	$Ru(C_6H_{10})^+$	Totale
	Pd^+	$Pd(C_2H_4)_{0\text{-}1}(C_3H_8)_{0\text{-}1}{}^+$	Totale
	Ag^+	$Ag(C_3H_8)^+$	Totale
	Cd^+	-	Aucune
	Sn^+	-	Aucune

Tableau 4.4 – Réactivité comparée de six éléments de transitions Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec C_3H_8 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)

4.2.7 Le monoxyde d'azote : NO

4.2.7.1 Etude préliminaire

La réactivité de Ru^+, Pd^+, Ag^+ et Cd^+ avec NO est très intéressante (Figure 4.5). Contrairement aux gaz hydrogénocarbonnés, induisant beaucoup de produits avec des possibilités de transfert d'hydrogène difficilement contrôlable, NO possède une réactivité plus sélective avec peu de produits formés. En accord avec les enthalpies de réaction, l'ion Zr^+ réagit totalement pour former majoritairement ZrO^+ (Tableau 4.2). L'ion Ru^+ forme l'oxyde RuO^+ de façon totale alors que les autres éléments ne forment pas d'oxyde, en accord avec les enthalpies de réaction (Tableau 4.2) et les donées cinétiques.[171] $PdNO^+$ est observé par réaction partielle de Pd^+ avec NO (Figure 4.7.a). Ag^+ et Cd^+ ne réagissent pas (Figure 4.7.b et c).

La différence de réactivité observée entre le ruthénium, le palladium, l'argent et le cadmium peut permettre la mesure du palladium en supprimant la triple interférence $Pd^+/Ag^+/Cd^+$ et la résolution de l'interférence Ru^+/Pd^+.

Gaz	Elément	Produits principaux	Type de réaction
NO	Zr^+	Présence de ZrO^+	Totale
	Ru^+	RuO^+	Totale
	Pd^+	$PdNO^+$	Partielle
	Ag^+	-	Aucune
	Cd^+	-	Aucune
	Sn^+	-	Disparition

Tableau 4.5 – Réactivité comparée de six éléments de transitions Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec NO sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)

4.2.7.2 Mesure du palladium avec NO dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag

L'intensité des signaux des ions monoatomiques Pd^+, Ag^+ et Cd^+ a été mesurée pour différents débits de NO injecté dans la cellule de réaction. Les intensités des divers complexes formés ont également été enregistrées (Figure 4.8).

Le signal relatif à Pd^+ diminue rapidement avec le débit mais ne devient jamais nul (Figure 4.8.a) ; la réaction est partielle. La formation de l'adduit $PdNO^+$ est maximale pour un débit de 0,2 $mL.min^{-1}$. A ce débit, 30 % de Pd^+ se retrouve sous la forme $PdNO^+$. Le signal relatif d'Ag^+ et Cd^+ suit celui de l'indium indiquant qu'ils ne réagissent pas ou peu (Figure 4.8.b et c). Les données disponibles dans la littérature confirment la réaction partielle de Pd^+ formant $PdNO^+$.[171] Les espèces $AgNO^+$ et $CdNO^+$ ne sont pas observées.

Cette différence de réactivité est intéressante pour la mesure du palladium dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag où l'isotope ^{110}Pd est à l'état de trace et présente une triple interférence $^{110}Pd^+/Ag^+/Cd^+$. Les proportions des éléments dans ces deux cibles sont résumées dans le tableau de la Figure 4.8.d. La cible la plus pénalisante est la cible ^{109}Ag présentant la plus forte concentration d'argent et de cadmium.

Une solution simulée de palladium, d'argent et de cadmium avec la concentration des éléments présents dans les cibles a été réalisée permettant de vérifier la réactivité de l'ion Pd^+ dans une matrice fortement chargée en ions Ag^+ et Cd^+. Le débit de NO a été fixé à 0,2 $mL.min^{-1}$ correspondant au débit de formation maximal de $PdNO^+$ (Figure 4.8.a). Les paramètres instrumentaux ont été réajustés pour maximiser la formation de $PdNO^+$ en utilisant une solution mono-élémentaire de palladium. La réactivité de l'ion Pd^+ reste inchangée (Figure 4.7.d), mais une faible réactivité est observée pour Ag^+ et Cd^+ (Figure 4.7.e et f). Environ 0,01% de Cd^+ a réagi pour former $CdOH^+$ sans pour autant interférer avec la mesure de Pd à la masse M+30, et environ 0,01 % d'Ag^+ se retrouve sous la forme d'$AgNO^+$. Cette faible réactivité n'aurait pas d'incidence sur la mesure de Pd^+ sous la forme $PdNO^+$ si les éléments étaient présents en proportion égale (Figure 4.7.a, b et c). Ici, cela représente environ 45 $\mu g.L^{-1}$ d'Ag^+ dans la cible ^{109}Ag et 0,05 $\mu g.L^{-1}$ d'Ag^+ dans la cible ^{107}Ag qui ont réagi, interférant l'analyse du palladium sous la forme $PdNO^+$ à la masse M + 30 et la rendant impossible.

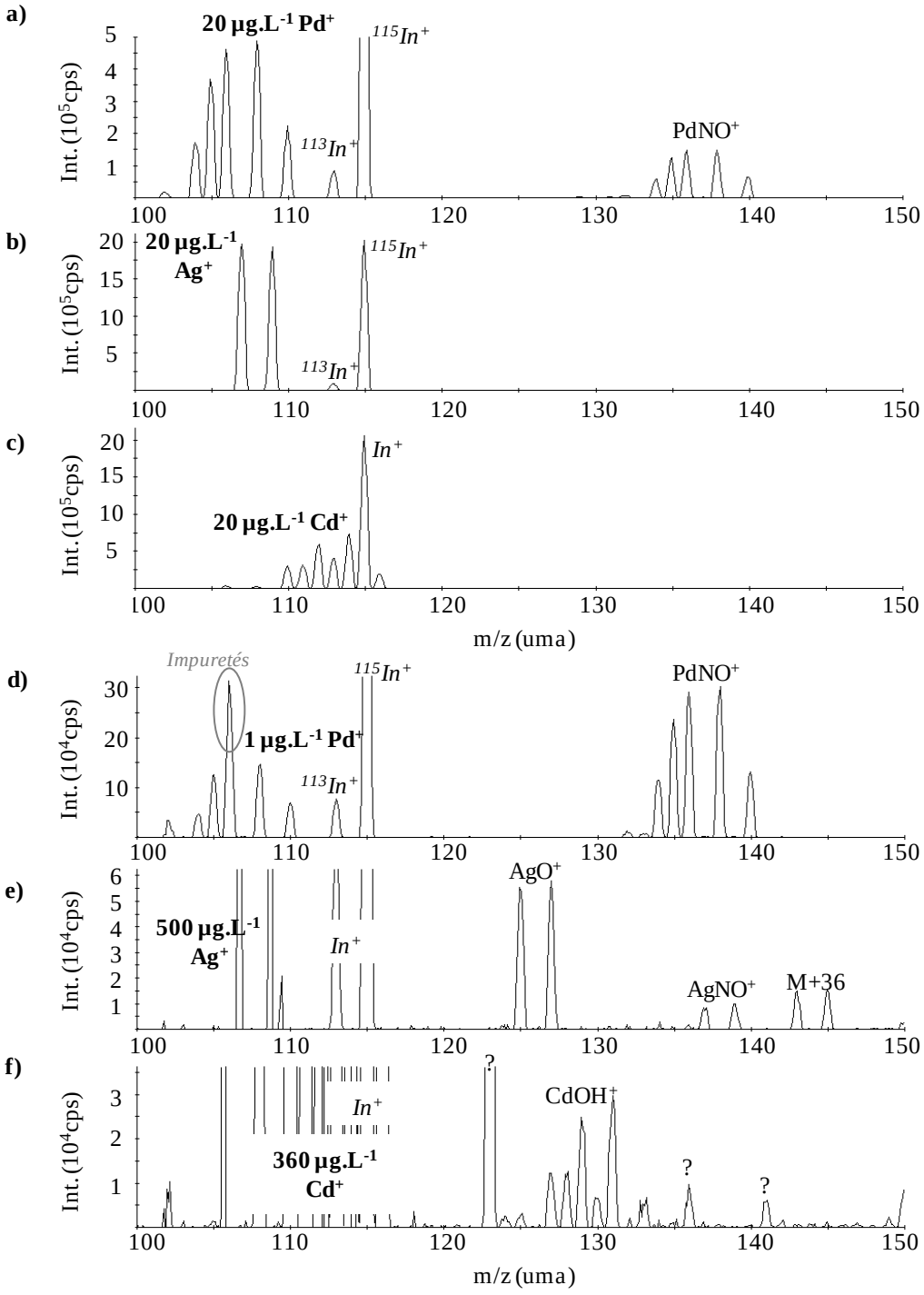
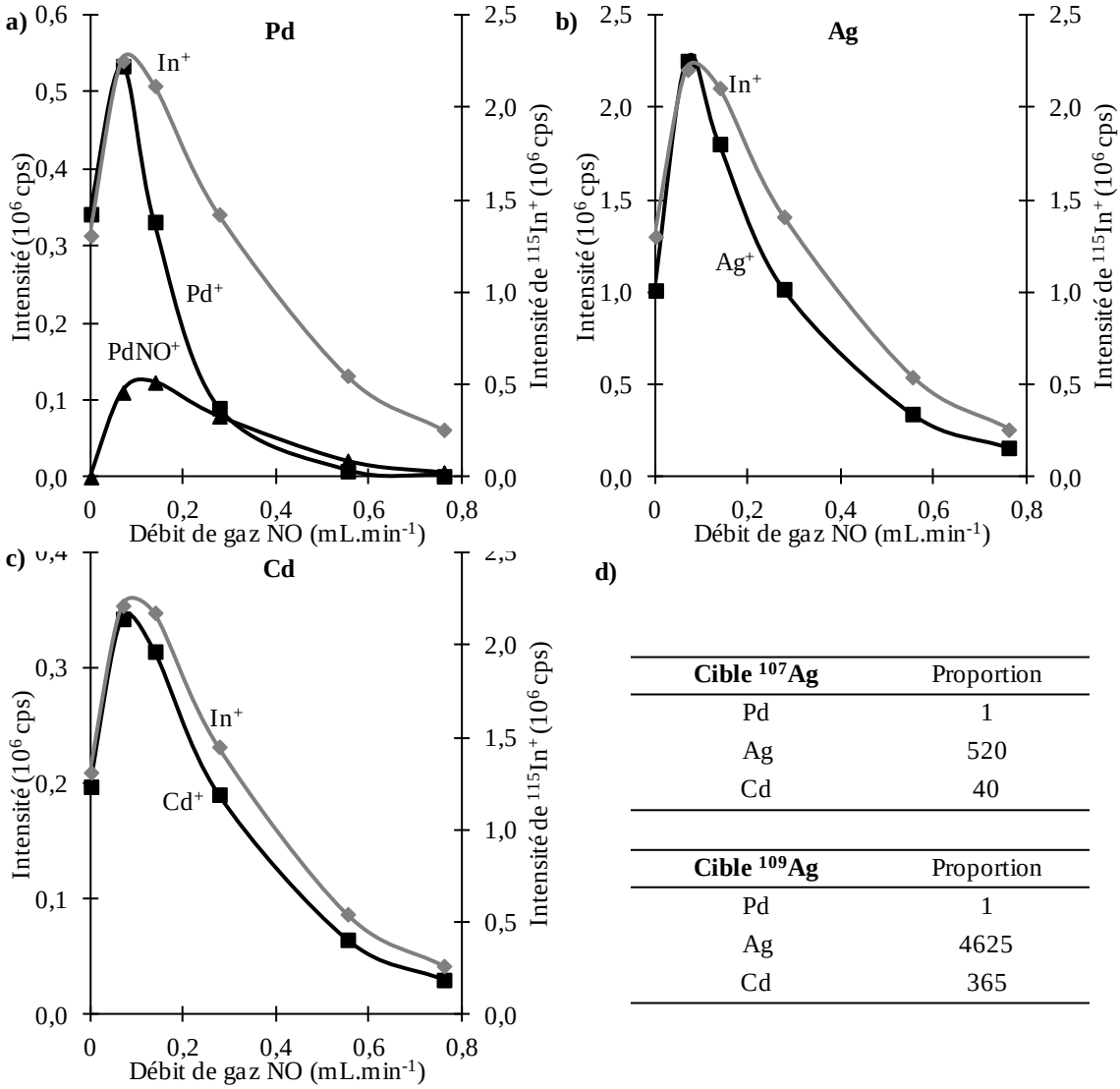


Figure 4.7 – Spectre de masse Q-ICP-MS de solutions standards à 20 µg.L^{-1} de Pd^{+} (a), Ag^{+} (b) et Cd^{+} (c) avec NO comme gaz de réaction (0,07 mL.min^{-1}) et à 1 µg.L^{-1} de Pd^{+} (d), 500 µg.L^{-1} de Ag^{+} (e) correspondant à la quantité d'argent dans la cible ^{107}Ag et 360 µg.L^{-1} de Cd^{+} (f) correspondant à la quantité de cadmium dans la cible ^{109}Ag avec NO comme gaz de réaction (0,14 mL.min^{-1})



Cible ^{107}Ag	Proportion
Pd	1
Ag	520
Cd	40

Cible ^{109}Ag	Proportion
Pd	1
Ag	4625
Cd	365

Figure 4.8 – Profils de réactivité de Pd^+ (a), Ag^+ (b) et Cd^+ (c) avec NO obtenus sur l'ICP-MS X serie II et proportion du palladium, de l'argent et du cadmium dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag (d).
L'indium (♦) qui ne réagit pas a été ajouté pour suivre la diminution de l'intensité lors de l'introduction de gaz

4.2.8 Etude expérimentale de la réaction de métaux de transition dans la cellule de réaction : conclusion

La réaction de cinq métaux de transition, (ruthénium, palladium, argent, cadmium et étain) a été étudiée pour différents gaz : O_2, CO, CO_2, N_2O, NO, CH_4, C_2H_4, C_3H_8, NH_3 et CH_3Cl (Tableau 4.6). Le zirconium a été rajouté à cette étude car il forme très facilement des oxydes pouvant interférer avec les éléments d'intérêt. La réactivité n'a pas été étudiée avec COS car de nombreuses interférences sont présentes à une masse inférieure à 125 correspondants à des réactions du gaz, comme l'espèce $(COS)_2^+$ formée en grande quantité à la masse 120.

D'après les enthalpies de réaction, N_2O semblait intéressant pour résoudre l'interférence Pd^+/Ag^+ (Tableau 4.2). Néanmoins aucune réaction n'a été observée pour les ions Pd^+ et Ag^+ témoignant du rôle de l'énergie cinétique acquise avant la réaction.

Parmi les différents gaz testés, quatre gaz, CH_3Cl, C_2H_4, C_3H_8 et NO, peuvent être envisagés pour résoudre les interférences isobariques liées à $Ru^+/Pd^+/Ag^+/Cd^+$. CH_3Cl permet la résolution d'interférences isobariques Pd^+/Ag^+ et Pd^+/Cd^+ pour la mesure de l'argent ou du cadmium. Il ne permet pas la résolution de la triple interférence $Pd^+/Ag^+/Cd^+$. C_2H_4 et C_3H_8, peuvent résoudre les interférences lié à Ru^+/Pd^+. Néanmoins la présence de nombreux produits de réaction et les possibles transferts d'hydrogène rendent les réactions difficilement maitrisables. NO, possède la réactivité la plus sélective. Seul l'ion Pd^+ réagit pour former $PdNO^+$ alors que les ions Ag^+ et Cd^+ ne le font pas. La résolution de la triple interférence $^{110}Pd^+/Ag^+/Cd^+$ est envisageable pour la mesure du palladium dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag présentant une forte matrice d'argent et de cadmium. Néanmoins des tests dans les proportions des cibles ont montrés qu'une très faible proportion d'Ag^+ (moins de 0,01 %) formait $AgNO^+$ rendant l'analyse du palladium sous forme de $PdNO^+$ impossible. Les effets de matrice doivent également être pris en compte lors de l'étude de levée d'interférence.

	Zr^+	Ru^+	Pd^+	Ag^+	Cd^+	Sn^+
O_2	ZrO^+	RuO^+				
CO	ZrO^+					
CO_2	ZrO^+					
N_2O	ZrO^+					SnO^+
CH_4	$ZrCH_2^+$	$RuC_3H_6^+$	$PdC_3H_8^+$	$AgC_3H_8^+$		
NH_3	$ZrNH^+$	$RuNH_3^+$	$PdNH_3^+$	$AgNH_3^+$	$CdNH_3^+$	$SnNH_3^+$
CH_3Cl				$Ag(CH_3Cl)_2^+$	$Cd(CH_3Cl)_2^+$	
C_2H_4	-		$Pd(C_2H_4)_3^+$	$Ag(C_2H_4)_2^+$	$Cd(C_2H_4)^+$	
C_3H_8	-	M+82	M+44	M+44		
NO	ZrO^+	RuO^+	$PdNO^+$			

Disparition | Réactivité totale | Réactivité Partielle | Pas de réactivité

Tableau 4.6 – Résumé des résultats obtenus pour la réactivité de Zr^+, Ru^+, Pd^+, Ag^+, Cd^+ et Sn^+ avec différents gaz. Le produit majoritaire est indiqué pour chacune des réactions

4.3 Réactivité des actinides (U, Np, Pu, Am et Cm)

Une étude exploratoire sur la réactivité de cinq actinides (U, Np, Pu, Am et Cm) a été menée pour différents gaz tout en faisant varier le débit afin de tenter de résoudre certaines interférences isobariques (Tableau 4.7).

m/z	Interférence	m/Δm
238	U/Pu	193 665
241	Pu/Am	10 786 989
242	Pu/Am	300 250
243	Am/Cm	25 416 854
244	Pu/Cm	168 169

Tableau 4.7 – Interférences isobariques présentent dans les cibles liées aux actinides et résolution nécessaire pour les couples d'interférences

4.3.1 Le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et le monoxyde d'azote NO

Le Tableau 4.8 résume la réactivité de cinq cations actinides U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec CO, CH_4 et NO. Aucun de ces gaz ne permet la levé d'interférence puisqu'ils réagissent de manière similaire. Ils forment l'espèce AnO^+ de façon partielle avec CO. Une réaction totale (U^+, Np^+ et Cm^+) et une réaction partielle (Pu^+ et Am^+) est observée avec NO formant l'espèce AnO^+. L'espèce $AnCH_4^+$ est formée de façon partielle pour la réaction des actinides avec CH_4. Il faut noter que l'espèce $LnCH_4^+$, observé à la masse M + 16, peut également correspondre à l'espèce LnO^+ ($LnCH_4^+$ et LnO^+ sont isobares). L'utilisation de méthane deutéré quatre fois (CD_4) pourrait élucider quelles espèces sont réellement formées. Néanmoins la très faible réactivité observée ici n'est pas intéressante pour résoudre les interférences isobariques rendant superflu l'utilisation de CD_4.

	CO	CH_4	NO
U^+	UO^+	UCH_4^+ / UO^+	UO^+
Np^+	NpO^+	$NpCH_4^+$ / NpO^+	NpO^+
Pu^+	PuO^+	$PuCH_4^+$ / PuO^+	PuO^+
Am^+	AmO^+	$AmCH_4^+$ / AmO^+	AmO^+
Cm^+	CmO^+	$CmCH_4^+$ / CmO^+	CmO^+

Réactivité totale	Réactivité Partielle	Pas de réactivité

Tableau 4.8 - Réactivité comparée de cinq actinides U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec CO, CH_4 et NO sur l'ICP-MS nucléarisé X serie I (Thermo Fischer Scientific)

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que CO, CH_4 et NO ne sont pas des gaz appropriés pour lever les interférences.

4.3.2 Le dioxyde de carbone : CO_2

Le signal relatif des ions Np^+, U^+ et Cm^+ diminue très rapidement avec le débit (Figure 4.9.a). Pour un débit de 0,05 $mL.min^{-1}$, l'intensité de Np^+, U^+ et Cm^+ représente moins de 0,02 % de l'intensité observée en standard. Ils réagissent de façon totale avec CO_2 formant l'oxyde NpO^+ et UO^+. Notons que l'espèce CmO^+ (m/z = 260) et de plus gros oxydes, comme NpO_2^+ (m/z = 269) ou UO_2^+ (m/z = 270) ne peuvent être observés à cause de la limitation en masse de notre instrument.

Le signal relatif de Pu^+ et Am^+ diminue progressivement mais ne devient jamais nul (Figure 4.9.a). Pour un débit de 0,05 $mL.min^{-1}$, l'intensité de Pu^+ et Am^+ représente 12 % (Pu^+) et 36 % (Am^+) de l'intensité observée en standard. La réaction est partielle et ils forment l'oxyde PuO^+ et AmO^+.

L'utilisation de CO_2 permet de lever les interférences U^+/Pu^+ et Pu^+/Cm^+ pour accéder à la mesure du plutonium, et de lever l'interférence Am^+/Cm^+ pour la mesure de l'américium dans le cadre d'un rapport 1/1.

4.3.3 L'éthylène : C_2H_4

Le signal relatif des ions Np^+ et U^+ diminue très rapidement avec le débit (Figure 4.9.b). Pour un débit de 0,2 mL.min^{-1}, l'intensité de Np^+ et U^+ représente moins de 0,02 % de l'intensité observée en standard. Ils réagissent de façon totale avec C_2H_4. L'enthalpie de réaction positive (Δ_rH = +417 et 409 kJ.mol^{-1} pour U^+ et Np^+)[38] pour la réaction de transfert de charge ($An^+ + C_2H_4 \rightarrow An + C_2H_4^+$, An = U et Np) induit un autre type de réaction comme la formation d'un composé ionisé de masse supérieur à 258 uma.

Les ions Pu^+, Am^+ et Cm^+ ne réagissent pas. Pour un débit de 0,2 mL.min^{-1}, l'intensité de Pu^+, Am^+ et Cm^+ représente 86 % (Pu^+), 75 % (Am^+) et 88 % (Cm^+) de l'intensité observée en standard.

La différence de réactivité observée entre l'uranium et le plutonium avec C_2H_4 peut permettre la mesure du plutonium en levant l'interférence U^+/Pu^+ dans le cadre d'un rapport 1/1.

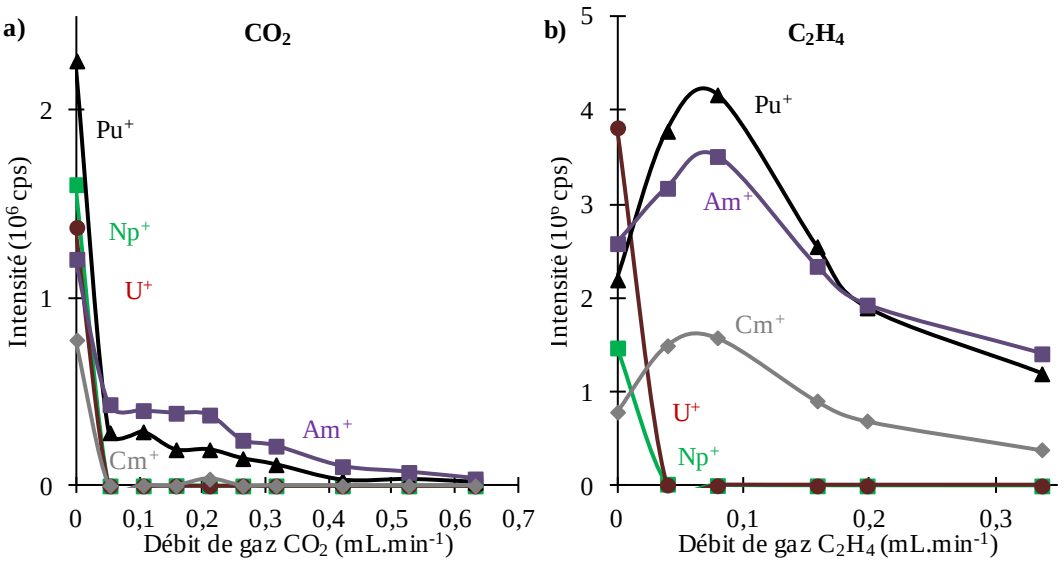


Figure 4.9 – Profils de réactivité pour la réaction de U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec CO_2 (a) et C_2H_4 obtenue sur l'ICP-MS nucléarisé X serie I

4.3.4 L'ammoniac : NH_3

Le signal relatif des ions Np^+, U^+ et Cm^+ diminue très rapidement avec le débit (Figure 4.10.a). L'intensité de Np^+, U^+ et Cm^+ représente moins de 2 % de l'intensité observée en standard pour le plus faible débit de NH_3 (0,05 mL.min^{-1}). Ils réagissent de façon totale avec NH_3 formant $NpNH^+$ et UNH^+ (ici illustré pour U sur la Figure 4.10.b). Notons que la limite en masse de notre instrument ne nous permet pas de déterminer les produits de réaction pour l'ion Cm^+. Un deuxième composé est observé à la masse M+16 pour Np^+ et U^+ pouvant correspondre à UO^+/NpO^+ ou $UNH_2^+/NpNH_2^+$. Ce second pic est également observé en

standard avec un rapport U^++16/U^+ de 3 % et un rapport Np^++16/Np^+ de 2 % suggérant que l'espèce à la masse M + 16 correspond à UO^+ et NpO^+.

Pu^+et Am^+ ne réagissent pas (ici illustré pour Pu^+ sur la Figure 4.10.b). Pour un débit de 0,05 mL.min^{-1}, l'intensité de Pu^+ et Am^+ représente 50 % (Pu^+) et 99 % (Am^+) de l'intensité observée en standard (Figure 4.10.a).

La différence de réactivité observée peut permettre la levée des interférences U^+/Pu^+, Am^+/Cm^+ et Pu^+/Cm^+ (ici illustré pour l'interférence U/Pu sur la Figure 4.10.b) dans le cadre d'un rapport 1/1.

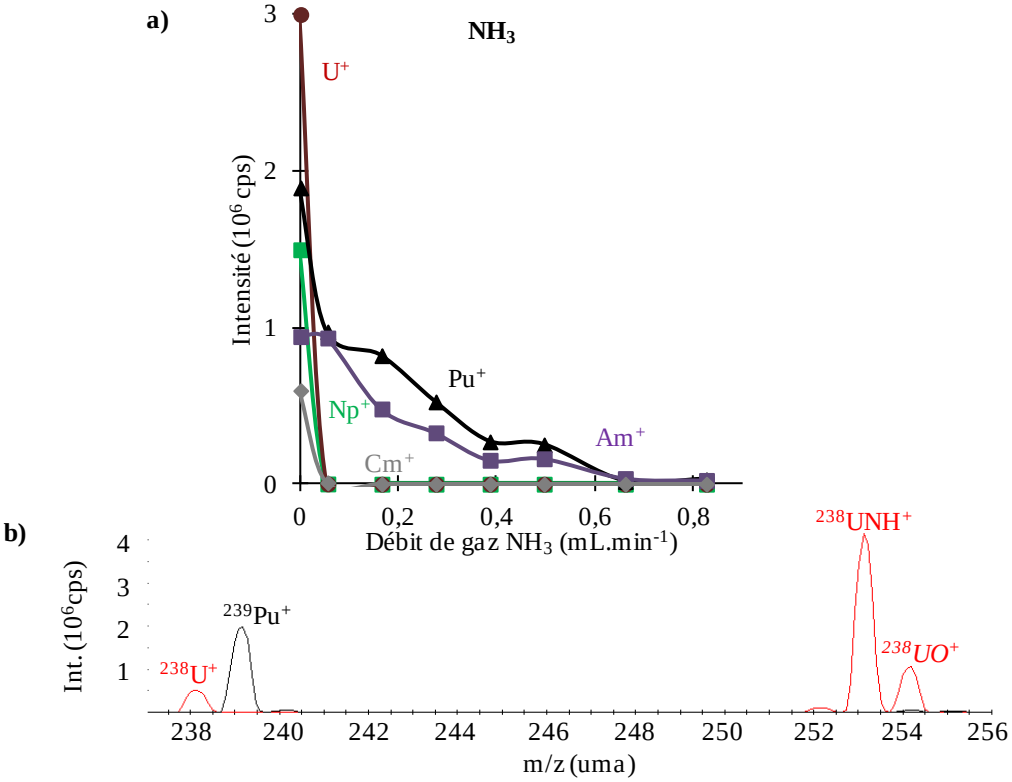


Figure 4.10 – Profils de réactivité pour la réaction de U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec NH_3 (a) et spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions mono-isotopiques de ^{238}U (■) et ^{239}Pu (■) avec NH_3 comme gaz de réaction à un débit de 0,1 mL.min^{-1} (b) sur l'ICP-MS nucléarisé X serie I

4.3.5 Etude expérimentale de la réaction d'actinides dans la cellule de réaction : conclusion

La réactivité de cinq actinides, U, Np, Pu, Am et Cm, dans la cellule de réaction d'un Q-ICP-MS a été étudiée pour différents gaz : CO, CO_2, NO, CH_4 et C_2H_4 (Tableau 4.9).

L'utilisation de CO_2, C_2H_4 et NH_3 peut permettre de lever différentes interférences : U^+/Pu^+ avec CO_2, C_2H_4 et NH_3, Pu^+/Cm^+ et Am^+/Cm^+ avec CO_2 et NH_3.

La réactivité des cinq actinides peut être classée en deux groupes : les ions U^+, Np^+ et Cm^+ réagissent fortement alors que la réactivité des ions Pu^+ et Am^+ est moindre. De même que pour les lanthanides (c.f. 4.4.4.3), éléments au-dessus des actinides dans le tableau

périodique, il est intéressant de s'intéresser à leurs configurations électroniques. Une corrélation quantitative entre les énergies de liaison d'oxydes ioniques et moléculaires, et la structure électronique de l'ion nu, a notamment été proposée par Gibson[172] pour les lanthanides et les actinides. Ici, seuls les actinides présentant la faculté d'avoir facilement deux électrons non-f réagissent fortement, à savoir les ions U^+, Np^+ et Cm^+ (Tableau 4.10).

	CO	CH_4	NO	CO_2	C_2H_4	NH_3
U^+	UO^+	UCH_4^+ / UO^+	UO^+	UO^+	ND	UNH^+
Np^+	NpO^+	$NpCH_4^+$ / NpO^+	NpO^+	NpO^+	ND	$NpNH^+$
Pu^+	PuO^+	$PuCH_4^+$ / PuO^+	PuO^+	PuO^+	ND	$PuNH^+$
Am^+	AmO^+	$AmCH_4^+$ / AmO^+	AmO^+	AmO^+	ND	$AmNH_3^+$
Cm^+	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND : non déterminé à cause de la limitation en masse du spectromètre

Réactivité totale | Réactivité Partielle | Pas de réactivité

Tableau 4.9 – Résumé des résultats obtenus pour la réactivité de U^+, Np^+, Pu^+, Am^+ et Cm^+ avec différents gaz. Le produit majoritaire est indiqué pour chacune des réactions

An^+	Configuration électronique fondamental	ΔE(7s 6d)
U^+	$5f^3\ 7s^2$	3
Np^+	$5f^4\ 6d^1\ 7s^1$	0
Pu^+	$5f^6\ 7s^1$	104
Am^+	$5f^7\ 7s^1$	245
Cm^+	$4f^7\ 7s^2$	48

Tableau 4.10 – Configuration électronique de l'état fondamental et énergie de promotion électronique, ΔE(7s 6d), (en $kJ.mol^{-1}$) des cinq actinides étudiés[172]

4.4 Réactivité des lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb)

Une étude exploratoire sur la réactivité de neuf lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb) a été menée pour différents gaz tout en faisant varier le débit afin de tenter de résoudre certaines interférences isobariques (Tableau 4.11), notamment la triple interférence $^{154}Sm^+/Eu^+/Gd^+$.

m/z	Interférence	m/Δm
147	Nd/Sm	122 173
148	Nd/Sm	71 436
151	Sm/Eu	1 833 132
154	Sm/Eu	199 878
154	Sm/Gd	114 607
154	Eu/Gd	72 841
155	Eu/Gd	572 456
160	Gd/Dy	86 125

Tableau 4.11 – Interférences isobariques présentent dans les cibles liées aux lanthanides et résolution nécessaire pour les couples d'interférences

4.4.1 Les gaz oxygénés : O_2, CO, CO_2, N_2O et NO

La réaction des neuf lanthanides (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb) avec O_2, CO, CO_2, N_2O et NO comme gaz de réaction (Tableau 4.12) conduit à la formation du même produit principale LnO^+.

	O_2	CO	CO_2	N_2O	NO
La^+	-368	+211	-334	-699	-498
Ce^+	-369	+210	-335	-700	-499
Nd^+	-258	+321	-224	-589	-388
Sm^+	-84	+495	-50	-415	-214
Eu^+	+109	+688	+143	-222	-21
Gd^+	-256	+323	-222	-587	-386
Dy^+	-102	+477	-68	-433	-232
Er^+	-91	+488	-57	-422	-221
Yb^+	+109	+688	+143	-222	-21

Réaction totale	Réaction Partielle	Pas de réaction

Tableau 4.12 - Réactivité comparée de neuf lanthanides La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec O_2, CO, CO_2, N_2O et NO sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific) et $\Delta_r H$, pour la réaction de transfert d'atome d'O ($Ln^+ + XO \rightarrow LnO^+ + X$, avec X = O, C, CO, N_2 ou N) tirée de la référence [38]

La réaction avec O_2 conduit à une réaction totale, en accord avec les enthalpies de réaction indiquant une réaction exothermique, sauf pour les ions Eu^+ et Yb^+ pour lesquels la réaction est partielle (Tableau 4.12 et Figure 4.11). Pour un débit de 0,2 $mL.min^{-1}$, La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Gd^+, Dy^+ et Er^+ ont réagi totalement et forment l'oxyde LnO^+. 10 % de Eu^+ et 1 % de Yb^+ a réagi pour former l'oxyde EuO^+ et YbO^+. Néanmoins le caractère endothermique de la formation de EuO^+ et YbO^+ (+ 109 $kJ.mol^{-1}$ pour Eu^+ et Yb^+) devrait interdire cette réaction, comme c'est le cas sur le SIFT-ICP-MS.[44] Le rôle de l'énergie cinétique des ions comme source d'énergie de la réactivité est ainsi mis en évidence.

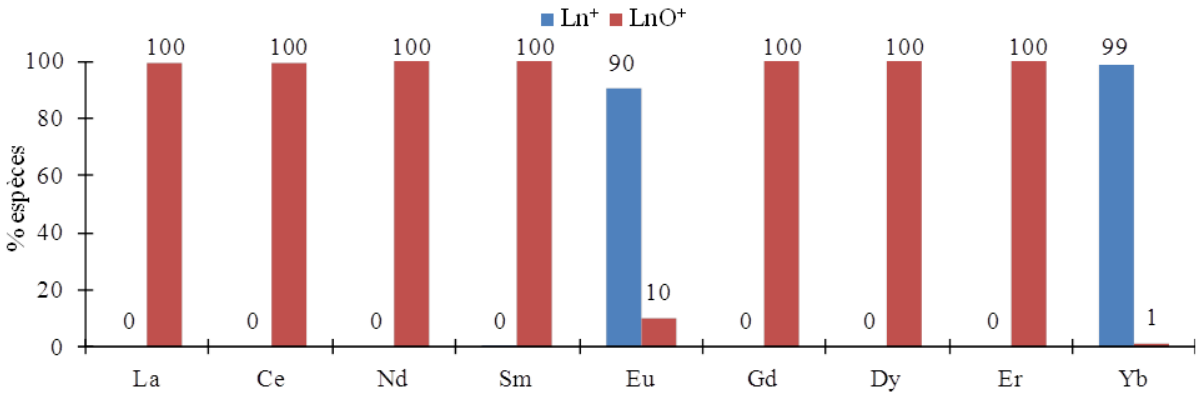


Figure 4.11 - Pourcentage d'espèces formées pour la réaction de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec O_2 (0,2 $mL.min^{-1}$)

La réaction des lanthanides avec NO et N_2O (Tableau 4.12) conduit à une réaction totale pour tous les lanthanides en accord avec les données de la littérature et les enthalpies de réaction.[38, 44, 173] Une réaction secondaire est également observée avec N_2O correspondant la formation de LnN^+ ($Ln^+ + N_2O \rightarrow LnN^+ + NO$) pour Ln = La et Ce (Figure 4.16).

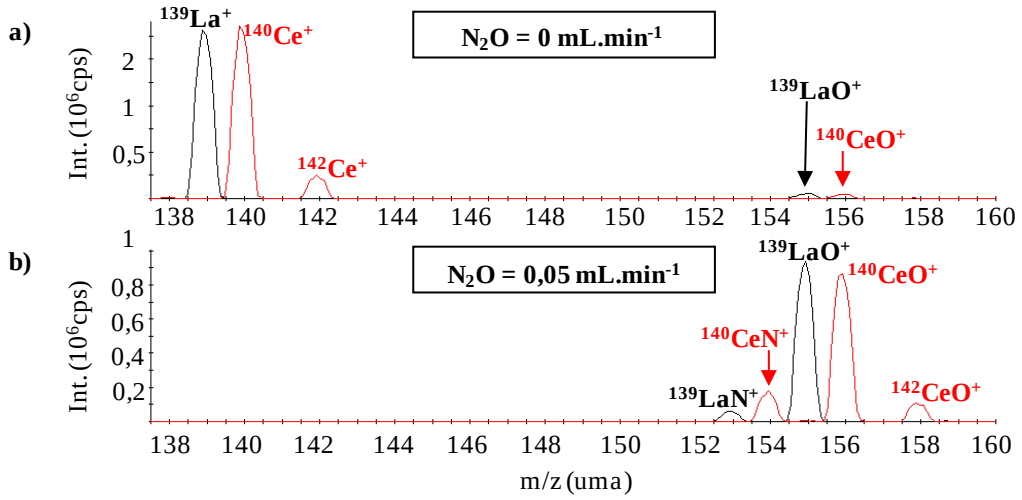


Figure 4.12 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions standard à 10 µg.L^{-1} de La^+ (■) et Ce^+ (■) en standard (a) et avec N_2O comme gaz de réaction à un débit de 0,05 mL.min^{-1} (b)

La réaction des ions Eu^+ et Yb^+ avec CO et CO_2 (Tableau 4.12) ne montre aucune réactivité, excepté une très faible formation (1%) de EuO^+ avec CO_2. Les autres lanthanides réagissent de manière totale avec CO_2 comme attendue par les enthalpies de réaction, et de façon partielle avec CO, réaction endothermique (Tableau 4.12). Le rôle de l'énergie des ions comme source d'énergie de la réaction est de nouveau mis en évidence. La Figure 4.13 montre un spectre caractérisant la différence de réactivité entre les ions Sm^+, Eu^+ et Gd^+ avec CO. Seul les ions Sm^+ et Gd^+ forme SmO^+ et GdO^+ alors que l'ion Eu^+ ne réagit pas.

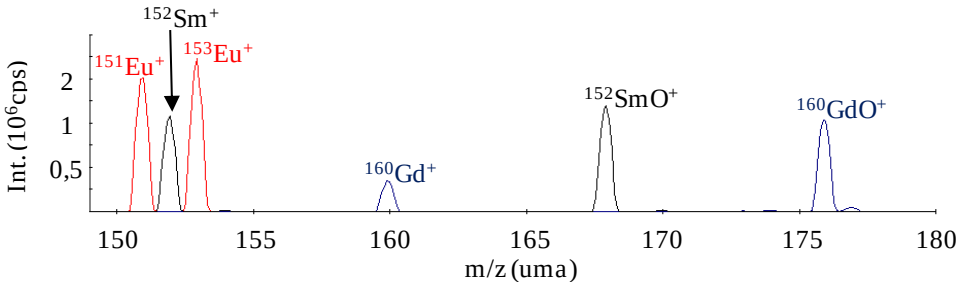


Figure 4.13 - Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions standards à 10 µg.L^{-1} de Eu^+ (■), mono-isotopique de $^{152}Sm^+$ (■) et $^{160}Gd^+$ (■) avec CO comme gaz de réaction à un débit de 0,4 mL.min^{-1}

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que N_2O et NO ne sont pas des gaz appropriés pour lever ces interférences. La différence de réaction observée entre Sm^+/Eu^+ et Eu^+/Gd^+ avec CO peut-être intéressante pour lever les interférences et permettre la mesure du samarium et du gadolinium sous la forme de SmO^+ et GdO^+. La mesure de l'europium n'est pas accessible car le samarium et le gadolinium réagissent seulement partiellement. La mesure

de l'europium est accessible en utilisant O_2 et CO_2 puisque les ions Sm^+ et Gd^+ réagissent totalement et seule une réaction partielle est observée pour l'ion Eu^+ La réactivité similaire des ions Sm^+ et Gd^+ ne permet pas la levée de la triple interférence $Sm^+/Eu^+/Gd^+$.

4.4.2 Le méthane : CH_4

La formation d'adduit $LnCH_4^+$ est observée pour la réaction des ions Ln^+ avec CH_4 sauf pour l'europium et l'ytterbium qui ne présentent aucune réactivité (Tableau 4.13). Ces observations expérimentales sont en accord avec les données disponibles dans la littérature.[49, 174] Les constantes cinétiques de réaction (inférieure à 1×10^{-13} $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) et l'efficacité de réaction (inférieure à 0,0001) sont très faibles. Il faut noter que l'espèce $LnCH_4^+$, observé à la masse M + 16, peut également correspondre à l'espèce LnO^+ ($LnCH_4^+$ et LnO^+ sont isobares). L'utilisation de méthane deutéré quatre fois (CD_4) pourrait élucider quelles espèces sont réellement formées. Néanmoins la très faible réactivité observée ici n'est pas intéressante pour résoudre les interférences isobariques rendant superflu l'utilisation de CD_4.

Gaz	Elément	Produits principaux	Type de réaction
CH_4	La^+	$LaCH_4^+$	Partielle
	Ce^+	$CeCH_4^+$	Partielle
	Nd^+	$NdCH_4^+$	Partielle
	Sm^+	$SmCH_4^+$	Partielle
	Eu^+	-	Aucune
	Gd^+	$GdCH_4^+$	Partielle
	Dy^+	$DyCH_4^+$	Partielle
	Er^+	$ErCH_4^+$	Partielle
	Yb^+	-	Aucune

Tableau 4.13 – Réactivité comparée de neuf lanthanides La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec CH_4 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)

4.4.3 L'oxysulfure de carbone : COS

La réaction de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Gd^+, Dy^+ et Er^+ avec COS est totale. Leurs signaux relatifs représentent moins de 20 % de l'ensemble des espèces formées pour un débit de COS à 0,04 $mL.min^{-1}$(Figure 4.14). La^+, Ce^+, Nd^+ et Sm^+ forment majoritairement l'oxyde LaO^+, CeO^+, NdO^+ et SmO^+. Un composé secondaire (10 à 25 % des espèces formées), correspondant à LaS^+, CeS^+, NdS^+ et SmS^+, est également observé. Notons que l'espèce LnS^+ peut également correspondre à l'espèce isobarique LnO_2^+. Les espèces LaS_2^+ et SmS_2^+ sont également présentes. Notons que l'espèce LnS_2^+ peut également correspondre à l'espèce LnO_4^+. Néanmoins l'absence d'espèces LaO_3^+ et SmO_3^+ sur le spectre tant à confirmer la formation exclusive de LaS_2^+ et SmS_2^+. La proportion des espèces LaO^+ et LaS^+ est d'environ 85/15, en accord avec les données de la littérature (proportion LaO^+/LaS^+ 90/10).[36] Gd^+ et Dy^+ forment majoritairement le composé soufré GdS^+ et DyS^+. Des composés secondaires, GdO^+, DyO^+, GdS_2^+ et DyS_2^+ sont également observés. Er^+ forme majoritairement des composés soufrés, $ErS_{1\text{-}2}^+$.

La réactivité des ions Eu^+ et Yb^+ est faible. L'espèce principale est le cation de lanthanide. Les composés soufrés EuS_{1-2}^+ et YbS_{1-2}^+ sont minoritaires.

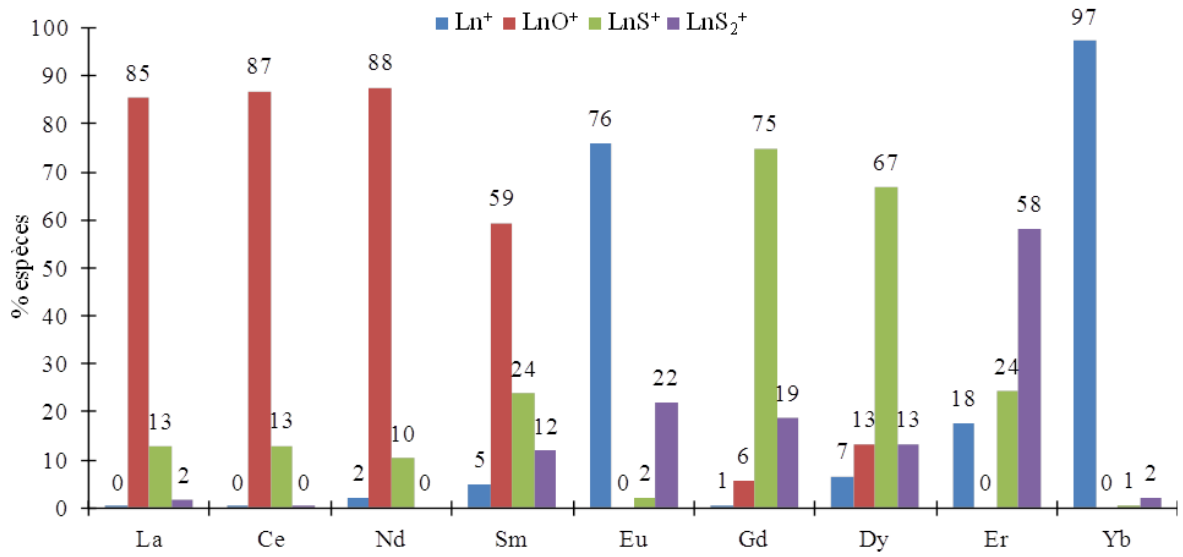


Figure 4.14 - Pourcentage d'espèces formées pour la réaction de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec COS (0,04 mL.min^{-1})

Les enthalpies de réaction montrent une réaction exothermique pour le transfert d'un O pour La^+, Ce^+ et Nd^+ alors qu'elle est endothermique pour Sm^+. Le rôle de l'énergie des ions peut être à l'origine de la formation de l'espèce SmO^+. Le gaz utilisé ici a une pureté 3.0 (c'est-à-dire pur à 99,90%) très inférieure à la pureté utilisée pour les autres gaz. La formation de cet oxyde peut également provenir d'une réaction secondaire avec une impureté présente dans le gaz comme O_2 ou H_2O. Le transfert d'un atome d'O à partir de O_2 ($\Delta_rH(O_2)$ = -84 kJ.mol^{-1}) ou H_2O ($\Delta_rH(H_2O)$ = -91 kJ.mol^{-1}) est formé par réaction exothermique et est observée expérimentalement (c.f. § 4.4.1 et références [36, 44]). De même, l'observation de DyO^+, formé par réaction endothermique, peut provenir de l'énergie des ions ou de la pureté du gaz utilisé (Tableau 4.12 et Tableau 4.14).

La formation de l'oxyde GdO^+, correspondant à une réaction exothermique, est observée en faible quantité. La formation de GdS^+, plus exothermique que la formation de GdO^+, est générée en plus grande quantité (Figure 4.14). La formation des espèces EuO^+ et EuS^+ est endothermique, en accord avec les données expérimentales montrant que EuS^+ représente seulement 2 % des espèces. Seule l'espèce à deux soufres (EuS_2^+), dont les enthalpies de réaction sont manquantes, est observée. Les espèces ErO^+ et YbO^+ ne sont pas ou très peu observées.

L'ensemble de ces résultats permettent de conclure que COS n'est pas un gaz approprié pour lever ces interférences

Elément	$\Delta_rH(O)$	$\Delta_rH(S)$	$\Delta_rH(H_2O)$
La^+	-185	-	-375
Ce^+	-186	-216	-376
Nd^+	-75	-	-265
Sm^+	+99	-	-91
Eu^+	+292	+78	+102
Gd^+	-73	-135	-263
Dy^+	+81	-	-109
Er^+	+92	-	-98
Yb^+	+292	-	+108

- données non disponibles

Tableau 4.14 – Enthalpies de réaction, Δ_rH, pour la réaction de transfert d'atome d'O $\Delta_rH(O)$ ($Ln^+ + COS \rightarrow LnO^+ + CS$) et de transfert d'atome de S $\Delta_rH(S)$ ($Ln^+ + COS \rightarrow LnS^+ + CO$) à partir de COS et pour la réaction de transfert d'atome d'O à partir d'H_2O $\Delta_rH(H_2O)$ ($Ln^+ + H_2O \rightarrow LnO^+ + H_2$) en kJ.mol^{-1} tirée de la référence [38]

4.4.4 L'éthylène (C_2H_4), le propane (C_3H_8) et l'ammoniac (NH_3)

4.4.4.1 Réaction d'insertion de cation lanthanide dans les liaisons C-H et N-H de C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 conduisant à l'élimination de H_2

La réactivité de neuf lanthanides a été étudiée en utilisant C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 comme gaz de réaction (Tableau 4.15).

	C_2H_4	C_3H_8	NH_3
La^+	$La(C_2H_2)(C_2H_4)_{0-2}^+$	$La(C_3H_6)^+$, $La(C_4H_{10})^+$	$LaNH(NH_3)_{0-5}^+$
Ce^+	$Ce(C_2H_2)(C_2H_4)_{0-2}^+$	$Ce(C_3H_6)^+$, $Ce(C_4H_{10})^+$	$CeNH(NH_3)_{0-5}^+$
Nd^+	-	$Nd(C_3H_8)^+$	$Nd(NH_3)_{0-5}^+$
Sm^+	-	-	$Sm(NH_3)_{0-5}^+$
Eu^+	-	-	-
Gd^+	$Gd(C_2H_2)(C_2H_4)_{0-2}^+$	$Gd(C_3H_6)^+$, $Gd(C_4H_{10})^+$	$GdNH(NH_3)_{0-4}^+$
Dy^+	-	$Dy(C_6H_6)^+$	$Dy(NH_3)_{0-4}^+$
Er^+	-	$ErC_6H_6)^+$	$Er(NH_3)_{0-4}^+$
Yb^+	-	-	-

Réaction totale | Réaction Partielle | Pas de réaction

Tableau 4.15 - Réactivité comparée de neuf lanthanides La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 sur l'ICP-MS X serie II (Thermo Fischer Scientific)

Une réaction similaire est observée pour La^+, Ce^+ et Gd^+ avec ces trois gaz. Le composé majoritaire correspond à une réaction de déshydrogénation via la réaction (1.4).

$$Ln^+ + XH_2 \rightarrow LnX^+ + H_2$$
$$\text{avec } X = C_2H_2, C_3H_6 \text{ et } NH \qquad (4.1)$$
$$\text{et } Ln = La, Ce \text{ et } Gd$$

L'addition de molécule de gaz sur le complexe LnX^+ est ensuite observé pour C_2H_4 et NH_3 via la réaction (4.2). La réaction est totale pour ces trois lanthanides.

$$\begin{gathered} LnX^+ + Y \rightarrow LnXY^+ \\ \text{avec } X = C_2H_2 \text{ et } NH, \\ Y = C_2H_4 \text{ et } NH_3 \\ \text{et } Ln = La, Ce \text{ et } Gd \end{gathered} \qquad (4.2)$$

Les autres ions lanthanide (Nd^+, Sm^+, Eu^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+) ne réagissent pas avec C_2H_4 et seul les ions Nd^+, Dy^+ et Er^+ réagissent faiblement avec C_3H_8 formant divers composés hydrogénocarbonnés. L'addition de molécule de NH_3, formant $Ln(NH_3)_n^+$ ($1 \leq n \leq 4\text{-}5$) est observée pour les ions Nd^+, Sm^+, Dy^+ et Er^+. Aucune réaction n'est observée pour Eu^+ et Yb^+ avec NH_3 (Tableau 4.15).

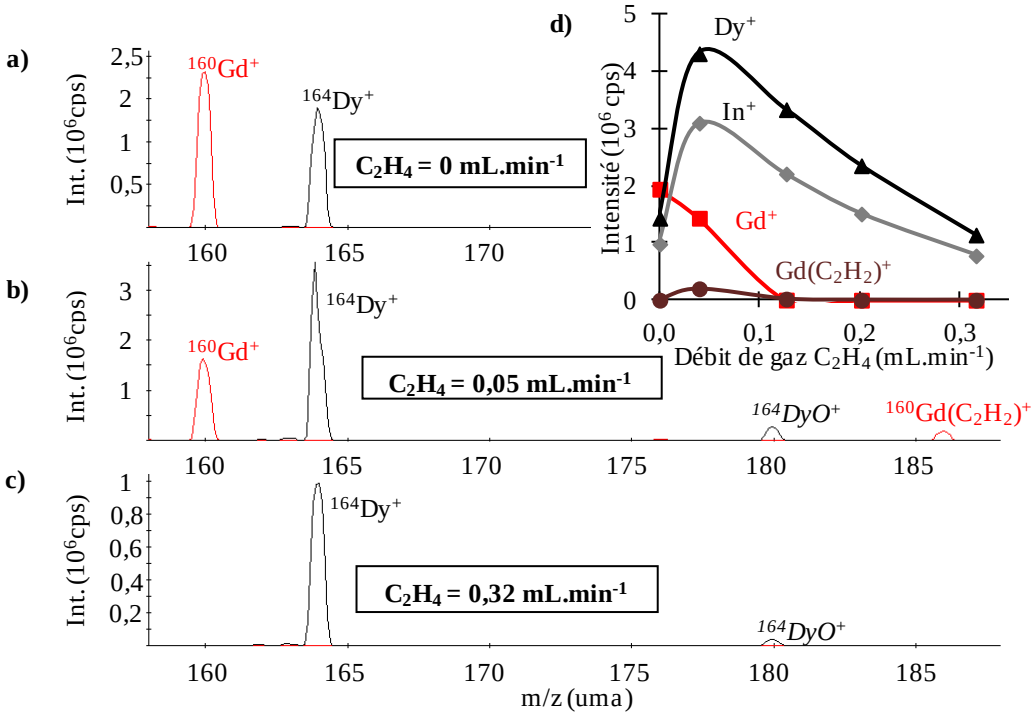


Figure 4.15 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions mono-isotopiques à 10 µg.L^{-1} de ^{160}Gd (■) et 164Dy (■) en standard (a) et avec C_2H_4 comme gaz de réaction à un débit de 0,05 mL.min^{-1} (b) et 0,32 mL.min^{-1} (c). Profils de réactivité pour la réaction de ^{160}Gd et ^{164}Dy avec C_2H_4 obtenue sur l'ICP-MS X serie II. L'indium (♦) qui ne réagit pas a été ajouté pour suivre la diminution de l'intensité lors de l'introduction de gaz

D'après ces observations, C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 pourrait permettre la suppression d'interférence isobarique entre les lanthanides, notamment pour la mesure du gadolinium en levant la triple interférence $Sm^+/Eu^+/Gd^+$ (détaillé dans le paragraphe suivant pour NH_3).

La résolution de l'interférence Gd^+/Dy^+ est possible avec C_2H_4 et NH_3 permettant la mesure simultanée du gadolinium et du dysprosium. La Figure 4.15 représente la résolution de l'interférence Gd^+/Dy^+ avec C_2H_4. Gd^+ réagit très rapidement (Figure 4.15.d). La mesure du dysprosium est accessible pour un fort débit de C_2H_4 lorsque le gadolinium a totalement réagi et n'est plus présent sous la forme de l'ion Gd^+ (Figure 4.15.c). En effet, pour un débit de C_2H_4 de 0,32 mL.min^{-1} l'intensité de Gd^+ correspond à moins de 0,02 % du signal en standard alors que l'intensité de Dy^+ représente 80 % du signal standard (Figure 4.15.d). Gd^+

forme l'espèce $Gd(C_2H_4)^+$ à la masse M+26 pour les plus petits débits de gaz (Figure 4.15.d). Il est ainsi possible de mesurer le gadolinium à la masse M+26 à un débit de gaz faible (Figure 4.15.b), correspondant au débit de formation maximal de l'espèce puisque l'ion Dy^+ ne réagit pas. Le même type de méthode peut être appliqué avec NH_3 pour mesurer simultanément le gadolinium et le dysprosium. Le gadolinium réagit fortement pour former $GdNH^+$ permettant la mesure du gadolinium sous la forme $GdNH^+$ pour les plus faibles débits. Le dysprosium ne réagit pas et sa mesure est possible à de fort débit lorsque le gadolinium a totalement réagi.

4.4.4.2 Réaction de La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+ dans la cellule de réaction avec NH_3 et ND_3 : Etude expérimentale

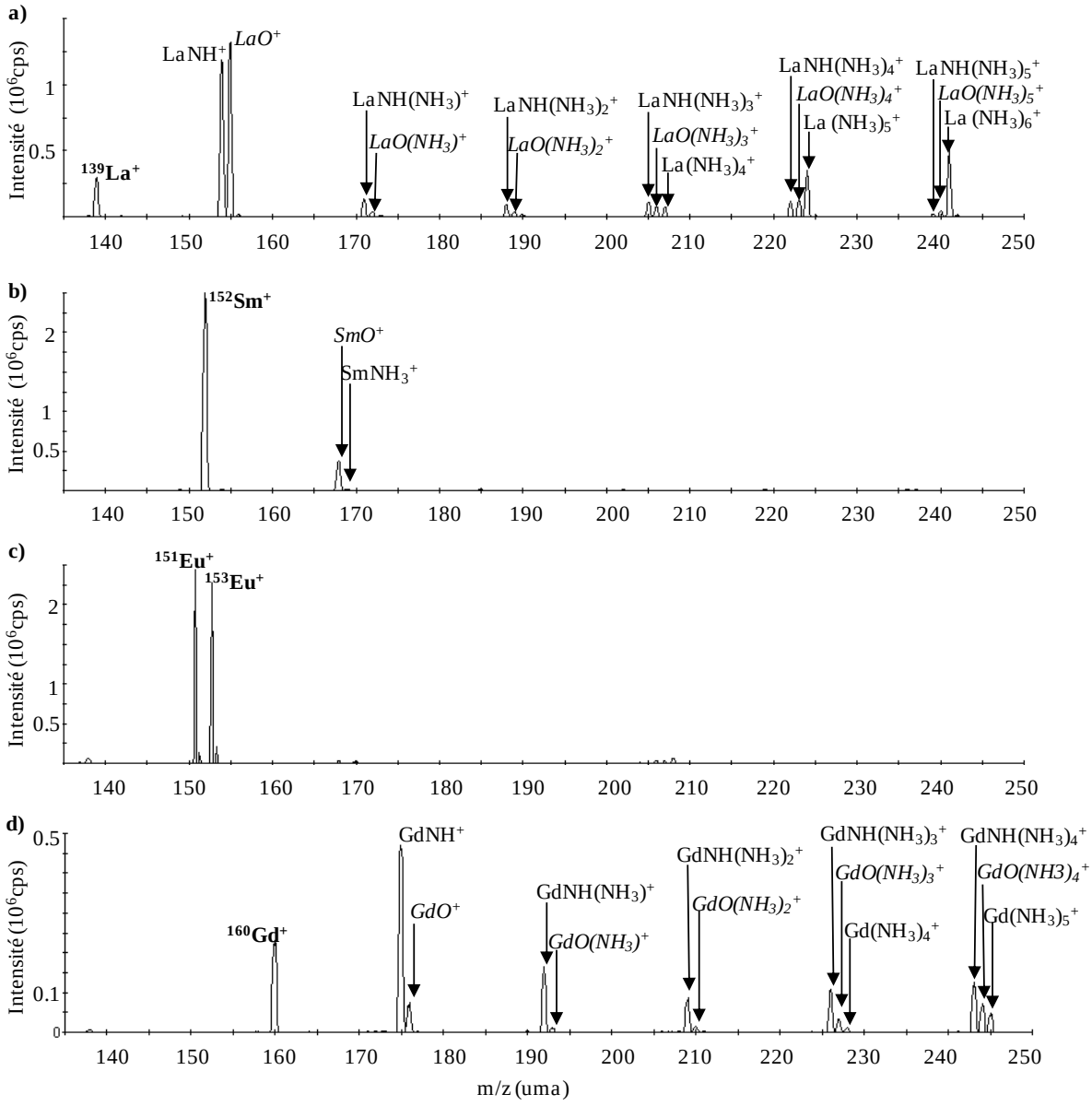


Figure 4.16 – Spectre de masse Q-ICP-MS pour des solutions mono isotopiques à 10 µg.L^{-1} de ^{152}Sm (b) et ^{160}Gd (d) et pour des solutions standard de lanthane (a) et d'europium (c) avec NH_3 comme gaz de réaction (0,05 mL.min^{-1})

La réactivité du lanthane, du samarium, de l'europium et du gadolinium a été étudiée avec un ICP-MS quadripolaire commercial en utilisant NH_3 comme gaz de réaction (Figure 4.16). Ces trois derniers éléments présentent une interférence isobarique pouvant être résolu grâce à une réactivité différente (Tableau 4.11).

La^+ et Gd^+ ont une grande réactivité avec NH_3 : Leur signal décroit rapidement lorsque NH_3 est introduit (Figure 4.17) donnant l'espèce $LnNH(NH_3)_n^+$ ($0 \leq n \leq 5$) (Figure 4.16). L'espèce majoritaire est $LnNH^+$ pour Ln = La^+ ou Gd^+. Sa formation à partir de l'ion Ln^+ et NH_3 s'accompagne de l'élimination de H_2 (réaction (4.3)).

$$Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH^+ + H_2 \qquad (4.3)$$

$LnNH^+$ est l'espèce majoritaire sur le spectre, représentant respectivement 42 % et 38 % des espèces formées pour le lanthane et le gadolinium. NH_3 peut ensuite être additionné à $LnNH^+$ (Réaction (4.4)) : $LaNH(NH_3)_n^+$ (n = 1 à 5) et $GdNH(NH_3)_n^+$ (n = 1 à 4) sont détectés (Figure 4.16). Néanmoins, $GdNH(NH_3)_5^+$ ne peut être observé sur notre spectromètre car sa masse est supérieure à 245 uma qui est la masse limite de notre instrument.

$$LnNH(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow LnNH(NH_3)_n^+ \qquad (4.4)$$

Des additions de NH_3 sur l'ion Ln^+ pour former $La(NH_3)_n^+$ (n = 4 à 6) et $Gd(NH_3)_n^+$ (n = 5 et 6) sont observés en petite quantité : 10 % pour La^+ et Gd^+ avec un débit de NH_3 de 0,05 $mL.min^{-1}$.

$$Ln(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow Ln(NH_3)_n^+ \qquad (4.5)$$

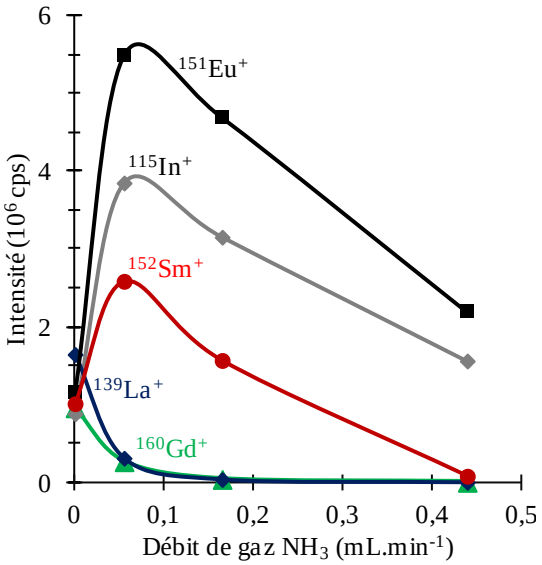


Figure 4.17 – Influence du débit de gaz de NH_3 dans la cellule de réaction pour $^{139}La^+$ (♦), $^{152}Sm^+$ (●), $^{151}Eu^+$ (■) et $^{160}Gd^+$ (▲). Le signal des lanthanides est comparé celui de $^{115}In^+$ (♦), qui ne réagit pas avec NH_3

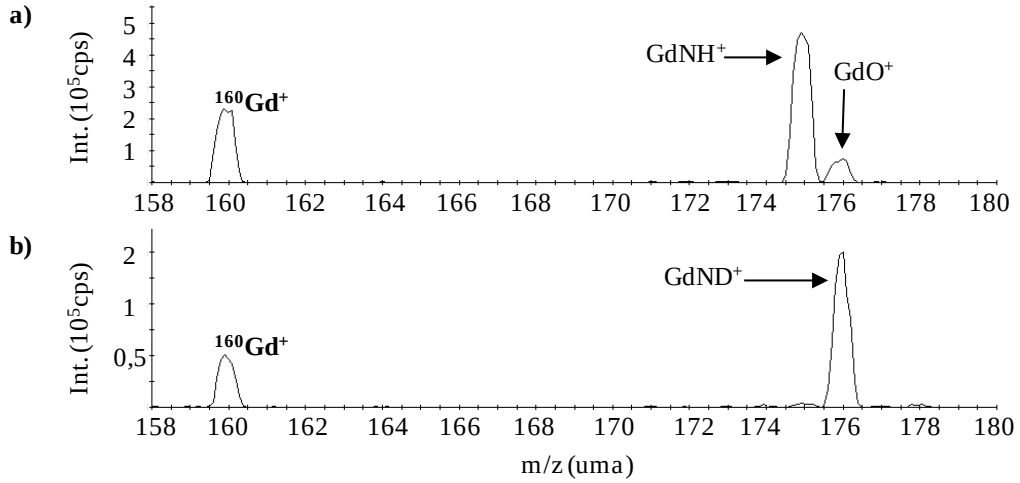


Figure 4.18 – Spectre de masse obtenu pour une solution contentant 10 µg.L^{-1} de solution mono isotopique de $^{160}Gd^+$ en utilisant NH_3 (a) et ND_3 (b) comme gaz de réaction (0,05 mL.min^{-1})

En revanche, l'ion Eu^+ ne réagit pas avec NH_3. Le signal de l'ion Eu^+ suit celui de l'indium : la perte d'intensité est seulement due à des pertes par diffusion (Figure 4.17). Aucun produit secondaire avec des impuretés de gaz n'est observé : le transfert d'un atome d'O à partir de O_2 (Δ_rH = +109 kJ.mol^{-1}) ou H_2O (Δ_rH = +102 kJ.mol^{-1}) présente une réaction endothermique et n'est pas observé expérimentalement ou en faible quantité (c.f. § 4.4.1 et références [36, 44]).

Sm^+ possède un comportement intermédiaire entre La^+/Gd^+ et Eu^+. Le signal de $^{152}Sm^+$ suit de près le signal de l'In^+, il décroit néanmoins plus vite quand le débit de gaz augmente (Figure 4.17). Ceci reflète une faible affinité pour NH_3 : Sm^+ forme $Sm(NH_3)_n^+$ (n = 1 à 5) en plus grande quantité que Eu^+ (Figure 4.16.b) La formation de $Sm(NH_3)_n^+$ augmente avec le débit de gaz de 2 % pour un débit de 0,05 mL.min^{-1} à 35% pour un débit de 0,45 mL.min^{1}. Comme pour les ions La^+ et Gd^+, un second produit est également observé à la masse M + 16 correspondant à SmO^+, confirmé à l'aide de ND_3 (Figure 4.16.b) et en accord avec les enthalpies de réaction : le transfert d'un atome d'O à partir de O_2 (Δ_rH = -84 kJ.mol^{-1}) ou H_2O (Δ_rH = -91 kJ.mol^{-1}) est exothermique et est observé expérimentalement (c.f. § 4.4.1 et références [36, 44]).

Nos résultats sont en accord avec les résultats de la littérature : Koyanagi *et al.*[4] trouve que $LnNH^+$ est l'espèce clé de la réaction pour quelques mono-cations Ln^+ incluant La^+ et Gd^+ avec un SIFT-ICP-MS. De même, $LaNH^+$ et $GdNH^+$ sont obtenus avec un Q-ICP-MS. Nous avons également démontré que le pic à la masse M + 16 était seulement dû à l'impureté LnO^+ dans nos conditions expérimentales pour Ln = La, Gd et Sm. Notons que les résultats et les interprétations de Koyanagi *et al.*[4] sont confirmés, bien qu'ils utilisent un SIFT-ICP-MS où les ions sont thermalisés avant la cellule de collision-réaction, alors que nous utilisons un Q-ICP-MS usuel, où les ions ne sont pas spécialement pré-thermalisés. Koyanagi *et al.*[4] observant jusqu'à cinq additions de NH_3 sur $LaNH^+$ et $GdNH^+$, ne reportent pas la formation de plus gros complexes, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux, toutefois la gamme de masse m/z accessible sur notre spectromètre ne permet pas l'observation de plus gros complexes.

4.4.4.3 Etude expérimentale de la réaction de lanthanides dans la cellule de réaction : conclusion

La réaction de neuf lanthanides, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb, dans la cellule de réaction d'un Q-ICP-MS a été étudiée pour différents gaz : O_2, CO, CO_2, N_2O, NO, CH_4, C_2H_4, C_3H_8, NH_3 et COS (Tableau 4.16).

	O_2	CO	CO_2	N_2O	NO	CH_4	COS	C_2H_4	C_3H_8	NH_3
La^+	LaO^+	LaO^+	LaO^+	LaO^+	LaO^+	$LaCH_4^+$	LaO^+	$LaC_2H_2^+$	$LaC_3H_6^+$	$LaNH^+$
Ce^+	CeO^+	CeO^+	CeO^+	CeO^+	CeO^+	$CeCH_4^+$	CeO^+	$CeC_2H_2^+$	$CeC_3H_6^+$	$CeNH^+$
Nd^+	NdO^+	NdO^+	NdO^+	NdO^+	NdO^+	$NdCH_4^+$	NdO^+	-	$NdC_3H_8^+$	$NdNH_3^+$
Sm^+	SmO^+	SmO^+	SmO^+	SmO^+	SmO^+	$SmCH_4^+$	SmO^+	-	-	$SmNH_3^+$
Eu^+	EuO^+	-	EuO^+	EuO^+	EuO^+	-	EuS_2^+	-	-	-
Gd^+	GdO^+	GdO^+	GdO^+	GdO^+	GdO^+	$GdCH_4^+$	GdS^+	$GdC_2H_2^+$	$GdC_3H_6^+$	$DyNH^+$
Dy^+	DyO^+	DyO^+	DyO^+	DyO^+	DyO^+	$DyCH_4^+$	GdS^+	-	$DyC_6H_6^+$	$DyNH_3^+$
Er^+	ErO^+	ErO^+	ErO^+	ErO^+	ErO^+	$ErCH_4^+$	ErS_2^+	-	$ErC_6H_6^+$	$ErNH_3^+$
Yb^+	YbO^+	-	$-^+$	YbO^+	YbO^+	-	YbS_2^+	-	-	-

Réaction totale | Réaction Partielle | Pas de réaction

Tableau 4.16 – Résumé des résultats obtenus pour la réactivité de La^+, Ce^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Gd^+, Dy^+, Er^+ et Yb^+ avec différents gaz. Le produit majoritaire est indiqué pour chacune des réactions

Des différences par rapport aux enthalpies de réaction sont apparues notamment lors de la réaction de l'ion Eu^+ avec O_2 et CO_2. La formation de l'espèce EuO^+, possédant une enthalpie de réaction positive, est partiellement observée. La différence de réactivité entre Sm^+/Eu^+ et Gd^+/Eu^+ n'est alors plus suffisante pour permettre la mesure simultanée des éléments. Néanmoins la mesure de l'europium est toujours accessible lorsque les ions Sm^+ et Gd^+ ont totalement réagi, permettant la mesure de l'europium sous la forme de l'ion Eu^+. Le rôle de l'énergie cinétique des ions comme source d'énergie de la réactivité est ainsi mis en évidence. Inversement, aucune différence de réactivité ne devrait être observée avec CO puisque la formation de SmO^+, EuO^+ et GdO^+ est endothermique. Néanmoins une réaction partielle est observé pour Sm^+ et Gd^+ permettant la mesure du samarium et du gadolinium en levant les interférences Sm^+/Eu^+ et Gd^+/Eu^+. La triple interférence $Sm^+/Eu^+/Gd^+$ n'est toutefois pas résolue avec CO.

Trois gaz semblent intéressants pour la résolution d'interférences : C_2H_4, C_3H_8 et NH_3. La triple interférence est résolue avec C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 où seul l'ion Gd^+ réagit fortement permettant sa mesure. Enfin l'utilisation de C_2H_4 et de NH_3 permet de lever l'interférence Gd^+/Dy^+ et la mesure de ces deux éléments simultanément. L'ion Gd^+ réagit fortement pour former $GdC_2H_2^+$ et $GdNH^+$ avec C_2H_4 et de NH_3 respectivement, permettant la mesure du gadolinium sous la forme $GdC_2H_2^+$ et $GdNH^+$ pour les plus faibles débits. L'ion Dy^+ ne réagit pas et sa mesure est possible à de forts débits lorsque le gadolinium a totalement réagi.

Ces résultats montrent que les lanthanides peuvent être classés en trois groupes suivant leur réactivité. Les ions La^+, Ce^+ et Gd^+ réagissent fortement avec tous les gaz, généralement

de façon totale. Les ions Nd^+, Sm^+, Er^+ et Dy^+ ont une réactivité moindre et réagissent peu. Le troisième groupe est composé des ions Eu^+ et Yb^+ qui réagissent pas ou très peu. De nombreux auteurs ont interprété ce comportement par la nécessitée pour le lanthanide de présenter deux électrons célibataires non-f.[1, 4, 41, 42, 44, 173] Une énergie dite de promotion électronique est nécessaire pour passer de la configuration fondamentale $4f^n\ 5d^0\ 6s^1$ à la configuration électronique réactive $4f^{n-1}\ 5d^1\ 6s^1$ (Tableau 4.17), où n représente le nombre d'électrons 4f présents à l'état fondamental sur l'ion Ln^+. Les ions La^+, Ce^+ et Gd^+ possèdent une énergie de promotion électronique faible ou nulle permettant d'avoir facilement deux électrons non-f et favoriser la réactivité. Les ions Eu^+ et Yb^+ possèdent les énergies de promotion électronique les plus élevées, expliquant leur non réactivité. Les ions Nd^+, Sm^+, Er^+ et Dy^+ ont une énergie de promotion électronique intermédiaire caractéristique de leur réactivité.

Ln^+	Configuration électronique fondamental	ΔE(6s 5d)
La^+	$5d^2$	19 ± 13
Ce^+	$4f^1\ 6s^2$	19 ± 24
Nd^+	$4f^4\ 6s^1$	145 ± 35
Sm^+	$4f^6\ 6s^1$	260 ± 24
Eu^+	$4f^7\ 6s^1$	388 ± 21
Gd^+	$4f^7\ 5d^1\ 6s^1$	0
Dy^+	$4f^{10}\ 6s^1$	150 ± 25
Er^+	$4f^{12}\ 6s^1$	144 ± 13
Yb^+	$4f^{14}\ 6s^1$	332 ± 17

Tableau 4.17 – Configuration électronique de l'état fondamental et énergie de promotion électronique, ΔE(6s 5d), (en $kJ.mol^{-1}$) des neuf lanthanides étudiés [172]

4.5 Etude expérimentale de la réaction de métaux de transitions, de lanthanides et d'actinides dans la cellule de réaction : Conclusion

La caractérisation des métaux de transitions, des lanthanides et des actinides est une donnée importante pour la sureté des installations nucléaires et pour l'étude du comportement du combustible. L'analyse élémentaire réalisée par Q-ICP-MS, est perturbée par la présence de nombreuses interférences isobariques. Le Tableau 4.18 résume les gaz susceptibles de résoudre des interférences.

Les enthalpies de réaction et les données cinétiques, publiées pour la réactivité des métaux de transitions et des lanthanides avec de nombreux gaz, permettent d'entrevoir de possibles levées d'interférences. Très peu de données sont en revanche disponibles pour les actinides. La validité des résultats de la littérature doit cependant être validée sur un ICP-MS usuel. L'énergie cinétique des ions peut en effet jouer un rôle et fournir l'énergie nécessaire pour réaliser des réactions endothermiques.

La formation de EuO^+ est ainsi observée malgré le caractère endothermique ($\Delta_rH = +109$ kJ.mol^{-1}) de la réaction de transfert d'O ($Eu^+ + O_2 \rightarrow EuO^+ + O$). La différence de réactivité entre l'europium et le gadolinium n'est alors plus suffisante pour espérer les mesurer simultanément. La mesure de l'europium reste néanmoins accessible lorsque le gadolinium a totalement réagi. Inversement, le caractère endothermique de la réaction de Sm^+, Eu^+ et Gd^+ avec CO n'empêche pas la formation des espèces SmO^+ et GdO^+ permettant une possible résolution des interférences Sm^+/Eu^+ et Gd^+/Eu^+.

Interférence	Gaz
Ru/Pd	CH_3Cl, C_2H_4, C_3H_8, NO
Pd/Ag	CH_3Cl
Pd/Cd	CH_3Cl
Pd/Ag/Cd	NO
U/Pu	CO_2, C_2H_4, NH_3
Pu/Cm	CO_2, NH_3
Am/Cm	CO_2, NH_3
Sm/Eu	O_2, CO_2, CO
Eu/Gd	O_2, CO_2, CO
Sm/Eu/Gd	C_2H_4, C_3H_8, NH_3
Gd/Dy	C_2H_4, NH_3

Tableau 4.18 – Résumé des gaz susceptibles de résoudre des interférences

L'utilisation de C_2H_4 et NO met en évidence une nette différence de réactivité entre les ions Ru^+, Pd^+, Ag^+ et Cd^+ (Tableau 4.5). La formation d'adduits $Pd(C_2H_4)_{2\text{-}3}^+$ est observée pour la réaction de Pd^+ avec C_2H_4. Ru^+ réagit fortement sans former de composés ionisés rendant possible la mesure du palladium sous la forme d'adduits. La réactivité des ions Ru^+ et Pd^+ avec NO conduit à la formation de deux composés différents, RuO^+ et $PdNO^+$, permettant la mesure simultanée du palladium et du ruthénium en levant l'interférence Ru^+/Pd^+. Une différence de réactivité a également été observée avec NO pour les ions Pd^+, Ag^+ et Cd^+. Seul Pd^+ réagit pour former $PdNO^+$. Ag^+ et Cd^+ ne réagissent pas. Cette différence de réactivité a été mise à profit pour mesurer le palladium dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag, où il est présent à l'état de trace. La prise en compte des effets de matrice, lié à une forte concentration d'argent, a montré une très faible réactivité de l'ion Ag^+, formant $AgNO^+$, rendant impossible la mesure du palladium sous la forme $PdNO^+$.

La réactivité des actinides en phase gazeuse a été étudiée sur un spectromètre de masse nucléarisé (Tableau 4.9). La limitation en masse de notre instrument ne permet pas toujours l'observation des produits de réaction. Néanmoins l'utilisation de trois gaz (CO_2, NH_3 et C_2H_4) a montré des différences de réactivité intéressantes pour la résolution d'interférence. L'ion U^+ réagit très fortement avec ces trois gaz rendant la mesure directe du plutonium possible. De même, l'ion Cm^+ réagit très fortement avec CO_2 et NH_3 rendant la mesure directe de l'américium et du plutonium possible.

L'utilisation de C_2H_4 et NH_3 permet, grâce à différents débits de gaz, la mesure du gadolinium et du dysprosium en résolvant l'interférence Gd^+/Dy^+ (Tableau 4.16). L'ion Gd^+

réagit fortement pour former les espèces $GdC_2H_2^+$ et $GdNH^+$ avec C_2H_4 et de NH_3 respectivement, permettant la mesure du gadolinium sous la forme $GdC_2H_2^+$ et $GdNH^+$ pour les plus faibles débits. L'ion Dy^+ ne réagit pas et sa mesure est possible à fort débit lorsque le gadolinium a totalement réagi. De plus l'utilisation de C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 a mis en évidence une forte réactivité de l'ion Gd^+ formant, par perte de molécule de dihydrogène, les espèces $GdC_2H_2^+$, $GdC_3H_6^+$ et $GdNH^+$. Les ions Eu^+ et Sm^+ ne réagissent pas ou peu permettant la mesure du gadolinium sous la forme du complexe formé.

La réactivité des lanthanides et des actinides est similaire, et est corrélée à la nécessité pour l'ion de posséder deux électrons non-f pour réagir. L'énergie de promotion électronique constitue une barrière énergétique qui est notamment mise en évidence pour la réaction avec NH_3. Seuls ceux avec une faible énergie de promotion électronique réagissent fortement en formant l'espèce MNH^+, comme par exemple Gd^+ ($4f^7\ 5d^1\ 6s^1$) et Np^+ ($5f^4\ 6d^1\ 7s^1$) qui sont de configuration électronique similaire.

5 Etude théorique de réactions de mono-cations lanthanide (Ln^+) avec le gaz NH_3

L'analyse isotopique et élémentaire des lanthanides présents dans les combustibles nucléaires et les cibles de transmutation, est une donnée importante pour la validation des codes neutroniques et la gestion des déchets.[175-177] La présence d'interférences isobariques vient compliquer l'analyse, par exemple la triple interférence $Sm^+/Eu^+/Gd^+$. Divers gaz sont systématiquement testés dans la cellule de réaction pour tenter de lever de telles interférences (c.f. § 4.4).

L'ammoniac est un gaz sélectif vis-à-vis des ions Sm^+, Eu^+ et Gd^+ (c.f. § 4.4.4.2) : seul Gd^+ réagit fortement, formant $GdNH^+$ par perte d'une molécule de H_2. Sm^+ et Eu^+ ne réagissent pas ou peu.

L'équipe du Pr. Bohme a réalisé grâce à son SIFT-ICP-MS une étude expérimentale fondamentale de la réactivité de tous les lanthanides (sauf le prométhium car tous ses isotopes sont radioactifs) avec l'ammoniac (NH_3).[4] Il distingue deux groupes de lanthanides, suivant les produits formés, observés sur les spectres de masse (Tableau 5.1) :

- La^+, Ce^+, Gd^+ et Tb^+ forment le nitrure de lanthanide protoné ($LnNH^+$) puis ses complexes ammoniac ($LnNH(NH_3)_{1\text{-}5}^+$) avec des constantes de réaction élevées.
- Les autres Ln^+ forment $LnNH_3^+$ puis $Ln(NH_3)_{1\text{-}6}^+$ avec des constantes de réaction faibles.

Le principal produit de réaction est ainsi $LnNH^+$ pour $Ln^+ = La^+$, Ce^+, Gd^+ et Tb^+ (Réaction (5.1)),[4, 10]

$$Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH^+ + H_2 \qquad (5.1)$$

alors qu'il n'est pas détecté pour les autres Ln^+. Koyanagi *et al.*[4] ont remarqué que la formation de $LnNH^+$ s'observe pour les ions Ln^+ de relativement faible énergie dite de promotion électronique. C'est l'énergie nécessaire pour passer de la configuration fondamentale $4f^n\ 5d^0\ 6s^1$ à configuration électronique réactive $4f^{n-1}\ 5d^1\ 6s^1$ (Tableau 5.1), où n représente le nombre d'électrons 4f de l'ion Ln^+dans son état fondamental.[174, 178] Les orbitales 4f, plus petites et compactes spatialement que les orbitales 5d et 6s (Figure 5.1), ne participent pas à la formation des liaisons.[178]

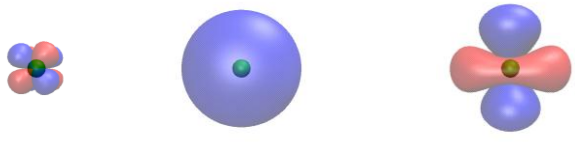


Figure 5.1 – Orbitales 4f, 6s et 5dz² de l'ion Gd^+.
Valeur d'isosurface fixée à 0,01 u.a. et niveau de calcul B3LYP/STUTf

La réactivité relativement importante des ions La^+, Ce^+, Gd^+ et Tb^+ correspond effectivement à des énergies de promotion électronique plus faibles (inférieur à 40 kJ.mol^{-1}) que celles des autres ions Ln^+ (Tableau 5.1 et Figure 5.2). Pour l'ion Gd^+, un des mono-cations lanthanide les plus réactifs de la série, elle est nulle car sa configuration est $4f^7 5d^1 6s^1$ dans l'état fondamental. La réactivité des cations lanthanide (ici représentée par l'efficacité de réaction sur la Figure 5.2) est corrélée à l'énergie de promotion électronique. Plus l'énergie de promotion électronique est grande, moins la réactivité est importante.

Ln^+	Configuration électronique	PE	Efficacité	Principale espèce formée	Autres espèces formées
La^+	$5d^2$	19 ± 13	0,155	$LaNH^+$	$LaNH^+(NH_3)_{1-5}$
Ce^+	$4f^1 6s^2$	19 ± 24	0,11	$CeNH^+$	$CeNH^+(NH_3)_{1-5}$
Pr^+	$4f^3 6s^1$	93 ± 3	$2,3 \times 10^{-3}$	$Pr^+(NH_3)$	$Pr^+(NH_3)_{2-6}$
Nd^+	$4f^4 6s^1$	145 ± 35	$5,4 \times 10^{-4}$	$Nd^+(NH_3)$	$Pr^+(NH_3)_{2-5}$
Pm^+	$4f^5 6s^1$	194 ± 30	-	-	-
Sm^+	$4f^6 6s^1$	260 ± 24	$1,9 \times 10^{-3}$	$Sm^+(NH_3)$	$Sm^+(NH_3)_{2-5}$
Eu^+	$4f^7 6s^1$	388 ± 21	$4,5 \times 10^{-4}$	$Eu^+(NH_3)$	$Eu^+(NH_3)_{2-5}$
Gd^+	$4f^7 5d^1 6s^1$	0	0,245	$GdNH^+$	$GdNH^+(NH_3)_{1-5}$
Tb^+	$4f^9 6s^1$	39 ± 34	0,067	$TbNH^+$	$TbNH^+(NH_3)_{1-5}$
Dy^+	$4f^{10} 6s^1$	150 ± 25	$6,8 \times 10^{-4}$	$Dy^+(NH_3)$	$Dy^+(NH_3)_{2-6}$
Ho^+	$4f^{11} 6s^1$	158 ± 23	$5,95 \times 10^{-4}$	$Ho^+(NH_3)$	$Ho^+(NH_3)_{2-6}$
Er^+	$4f^{12} 6s^1$	144 ± 13	$7,8 \times 10^{-4}$	$Er^+(NH_3)$	$Er^+(NH_3)_{2-6}$
Tm^+	$4f^{13} 6s^1$	232 ± 31	$\leq 4,8 \times 10^{-5}$	$Tm^+(NH_3)$	$Tm^+(NH_3)_{2-6}$
Yb^+	$4f^{14} 6s^1$	332 ± 17	$\leq 4,8 \times 10^{-5}$	$Yb^+(NH_3)$	$Yb^+(NH_3)_{2-5}$
Lu^+	$4f^{14} 6s^2$	153 ± 15	$3,7 \times 10^{-3}$	$LuNH_3^+$	$LuNH^+(NH_3)_{1-5}$

Tableau 5.1 – Produits de la réaction de Ln^+ avec NH_3, énergie de promotion électronique (PE, en kJ.mol^{-1}), efficacité de la réaction dans l'hélium à 0,35 ± 0,01 Torr et à 295 ± 2 K. Reproduit à partir de la référence [4]

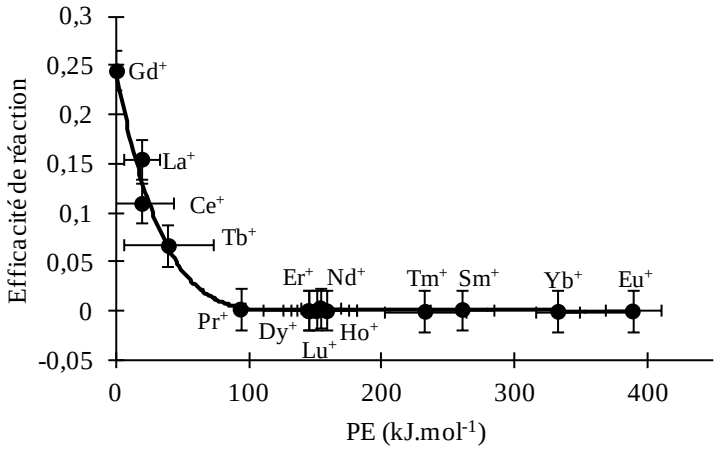


Figure 5.2 – Corrélation entre énergie de promotion électronique (PE) et efficacité de réaction. Reproduit à partir de la référence [4]

L'énergie de promotion électronique utilisée pour cette corrélation, provient de données spectroscopiques. Des calculs quantiques, essentiellement avec la méthode B3LYP, ne sont apparus sur le sujet que récemment, il s'agit d'une étude de l'activation de la liaison N-H de l'ammoniac, par Ce^+.[179] Sa réactivité est similaire à celle de Gd^+ et son énergie de promotion électronique est faible (Tableau 5.1).[4] Plus généralement, peu d'études théoriques sont publiées pour les mono-cations d'éléments f.[179, 180] Par ailleurs, la réactivité chimique des ions métalliques a donné lieu à des études fondamentales de l'activation de liaisons covalentes, par exemple C-H, C-C, C-O, C-F, N-H, N-O (Figure 5.3).[4, 174, 180-185] Une meilleure compréhension de la réactivité chimique des mono-cations Ln^+ devrait aider à choisir le gaz réactif pour la résolution d'interférences.

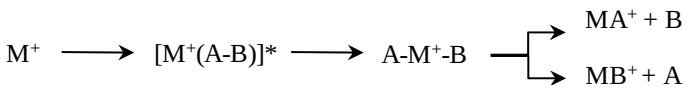


Figure 5.3 – Schéma de l'activation d'une liaison A-B par un ion métallique M^+, proposé par Schwarz *et al.*[186]

La corrélation entre réactivité et configuration électronique, ici l'énergie de promotion électronique, suggère que les mono-cations Ln^+ de grande réactivité, forment des liaisons à caractère covalent. Remarquons

- d'une part que c'est en opposition avec le comportement chimique habituel des cations Ln^{3+} ; +3 est le degré d'oxydation le plus stable des lanthanides en solution et en phase solide ; ceux sont des ions durs, c'est-à-dire n'ayant pas tendance à former des liaisons covalentes ;
- mais, d'autre part on peut attribuer ce degré d'oxydation +3 au lanthanide, dans $LnNH^+$, le principal produit de réaction en phase gazeuse, les autres atomes ayant alors le degré d'oxydation correspondant à leur position dans la classification périodique : $La(III)N(-III)H(I)^+$.

L'utilisation d'atomes donneurs azotés a ainsi été suggérée pour exalter la covalence des tri-cations f les moins durs, à savoir pour l'extraction sélective des actinides (An) "mineurs" les plus stables au degré d'oxydation +3 (Am^{3+} et Cm^{3+}) en présence de relativement grandes quantités de lanthanides, comme dans les solutions de produits de fission actuellement vitrifiées lors du retraitement du combustible nucléaire.[187, 188] On s'attend à ce que les An^{3+} soient moins durs que les Ln^{3+}, car les actinides (série 5f) sont situés sous les lanthanides (série 4f) dans la classification périodique.

Le fait que seuls les cations de lanthanides de faible énergie de promotion électronique (La^+, Ce^+, Gd^+ et Tb^+) réagissent fortement avec NH_3 pour former $LnNH^+$,[4, 10] (c.f. § 4.4.4.2) suggère que la structure électronique joue un rôle important dans la réactivité. Les cations lanthanides réactifs pouvant facilement avoir deux électrons non f réagissent (par exemple La^+ et Gd^+), les autres ne réagissent pas ou peu (par exemple Eu^+ ou Sm^+) selon l'équipe du Pr. Bohme qui a proposé trois mécanismes pour expliquer cette différence de réactivité (Figure 5.4) :[4]

- Pour La^+, Ce^+, Gd^+ et Tb^+, l'addition se ferait par insertion de Ln^+ dans une liaison N-H forte, conduisant à la formation de $HLnNH_2^+$ (Figure 5.4 schéma 2). Puis $LnNH^+$ est produit par perte d'une molécule d'hydrogène (Figure 5.4 schéma 2.a).
- Pour Tm^+, Yb^+ et peut être Eu^+, la formation de $Ln(NH_3)^+_n$ se ferait par interactions électrostatiques faibles qui ne dépendraient pas de l'énergie de promotion électronique (Figure 5.4 schéma 1).
- Pour Pr^+, Nd^+, Sm^+, Eu^+, Dy^+, Ho^+, Er^+ et Lu^+, $HLnNH_2^+$ serait formé par insertion de Ln^+ dans une liaison N-H (Figure 5.4 schéma 2) ce qui explique qu'une espèce de stœchiométrie $LnNH_3^+$ ($LnNH_3^+$, $HLnNH_2^+$, $(H_2)LnNH^+$ ou $(H)_2LnNH^+$) est détectée (Figure 5.4 schéma 2a et 2b).

Afin de confirmer ou infirmer ces hypothèses, nous avons étudié théoriquement la réactivité de quatre mono-cations Ln^+ (La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+) avec NH_3. Les ions Sm^+, Eu^+ et Gd^+ ont des réactivités différentes (c.f. § 4.4.4.2). Gd^+ a une grande réactivité, Sm^+ réagit très légèrement et Eu^+ ne réagit pas avec NH_3. L'ion La^+ a été ajouté pour simplifier les calculs et leur interprétation puisque c'est l'ion Ln^+ possédant le plus petit nombre d'électrons de valence.

Nous avons d'abord comparé plusieurs méthodes de calcul de chimie quantique (DFT (B3LYP) et *ab initio* MP2 et CCSD(T)) pour de petites molécules car, au moment où nous avons entrepris notre travail, aucune étude théorique n'avait, à notre connaissance, été publiée sur le sujet.

Un autre point d'intérêt de cette réaction, détaillé dans la seconde partie, est l'influence de l'état électronique de Ln^+, sur la réactivité. Le fait que seuls les mono-cations Ln^+ pouvant facilement avoir deux électrons de valence non-f (en fait la configuration $4f^n5d^06s^1$), réagissent fortement, suggère que principalement des orbitales non-f participent à la formation des liaisons dans les produits. On verra qu'effectivement ces éléments dits f ont ici des configurations électroniques et des réactivités analogues à celles d'éléments d

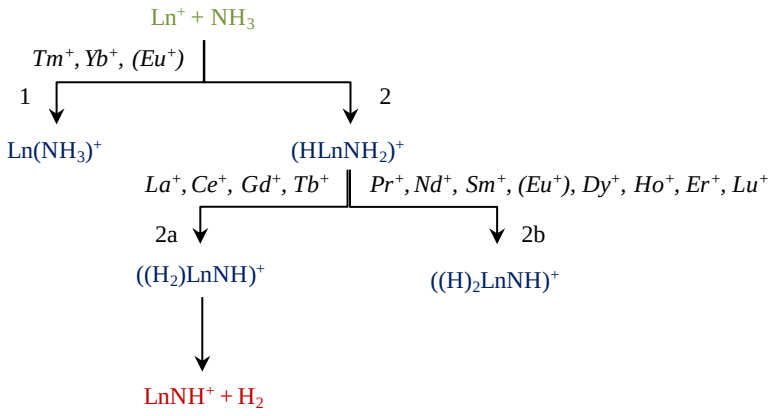


Figure 5.4 – Schéma des chemins de réaction de Ln^+ avec NH_3 proposé par l'équipe du Pr. Bohme [4] où nous avons mis de la même couleur les isomères qu'on ne peut différencier par spectrométrie de masse.

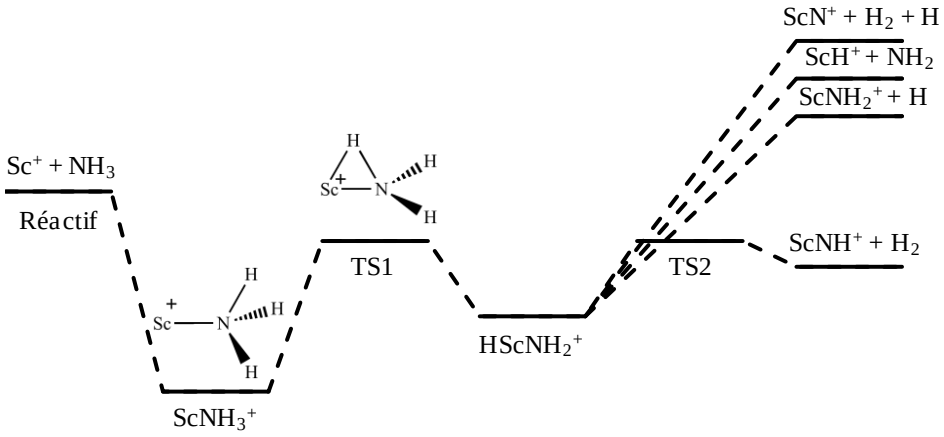


Figure 5.5 - Schéma de la réaction de Sc^+ avec NH_3, proposé par Nakao *et al.*[182]

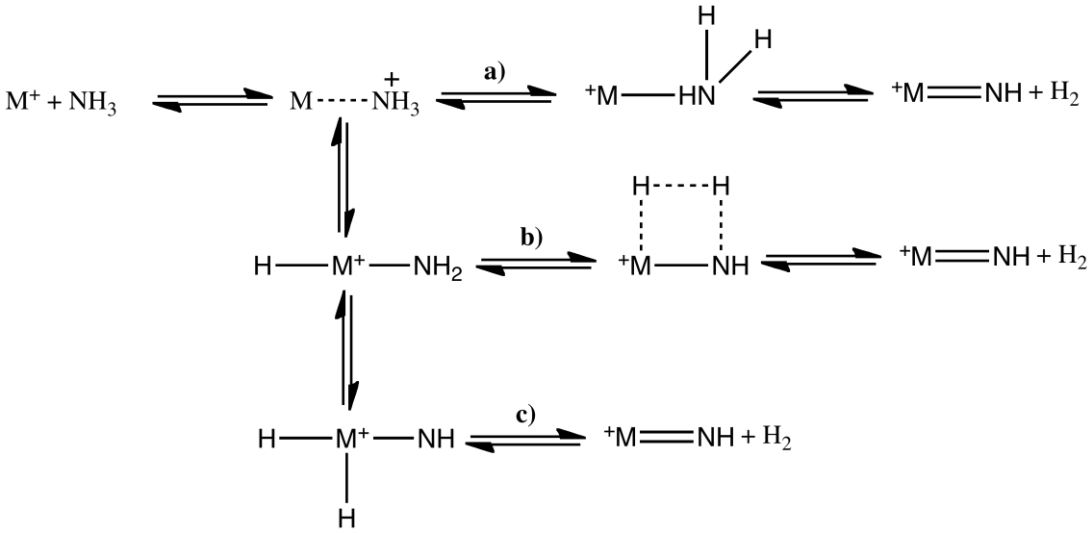


Figure 5.6 - Schémas de mécanismes de la réaction $M^+ + NH_3 \rightarrow MNH^+ + H_2$ ($M^+ = Sc^+$ et Y^+) proposés par Clemmer *et al.*[189] et Bruckner *et al.*[190]

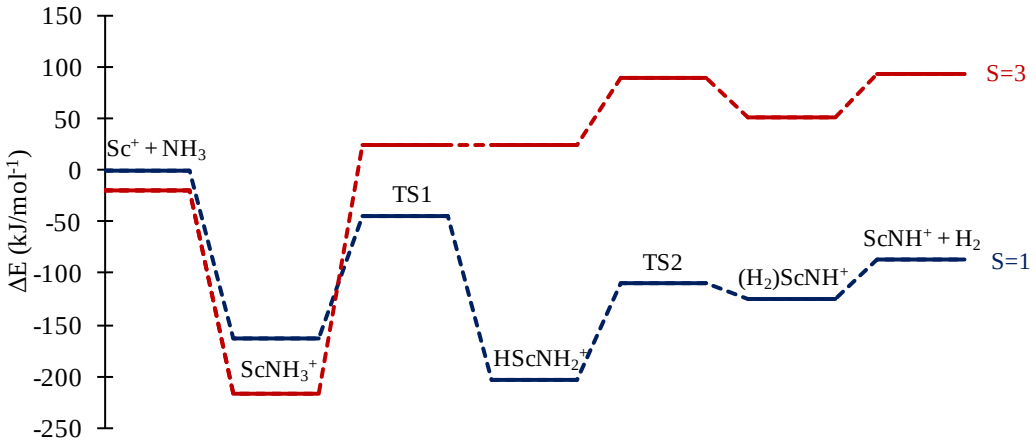


Figure 5.7 – Surface d'énergie potentielle de la réaction de Sc^+ avec NH_3, calculée par Russo *et al.*[181] pour les états singulet (—) et triplet (—), par DFT (B3LYP)

5.1 Analogie entre des mono-cations lanthanides (Ln^+) et les mono-cations de métaux de transition de la 3ème colonne (Sc^+ et Y^+)

5.1.1 Analogie entre les terres rares

A part le scandium et l'yttrium (métaux de transition d, de la troisième colonne de la classification périodique), les terres rares sont des lanthanides. Le lanthane est le premier lanthanide du tableau périodique. Il est très stable sous la forme de cation La^{3+}. Les lanthanides plus lourds correspondent au remplissage progressif de la sous-couche 4f, avec quelques exceptions. Les orbitales de valence des ions Ln^{3+} ne participent pas facilement à l'établissement de liaisons covalentes, conformément au caractère dur des ions Ln^{3+},[191] ce qui explique l'analogie chimique parmi les ions Ln^{3+} et avec les autres ions de terres rares de taille similaire et de même charge (qui ne dépend pas du détail de la configuration électronique) : l'analogie est bien établie et bien comprise

Ce comportement est différent de celui des métaux de transition d, dont les ions possèdent souvent un caractère mou, c'est-à-dire donnant des liaisons à caractère covalent dominant. La chimie des éléments de transition est plutôt déterminée par leur configuration électronique, celle-ci variant le long de la série des métaux de transition. Le scandium et l'yttrium, deux métaux de transition de la troisième colonne du tableau périodique, sont également des terres rares : ils sont au dessus du lanthane. L'ion Y^{3+} est de la taille des ions Ln^{3+} les plus lourds du fait de la contraction lanthanidique, alors que l'ion Sc^{3+} est nettement plus petit.[122, 192]

Les mono-cations Sc^+, Y^+ ou Ln^+ peuvent être vus comme produits de la réduction des tri-cations stables Sc^{3+}, Y^{3+} ou Ln^{3+}, c'est-à-dire auxquels deux électrons ont été ajoutés :

$$M^{3+} + 2e^- \rightarrow M^+ \qquad (5.2)$$

Ces électrons supplémentaires ne sont pas fermement retenus par le mono-cation, puisque les terres rares sont habituellement plus stables sous la forme chimique de tri-cations ; signifiant que les mono-cations (observés uniquement en phase gazeuse) n'ont pas spécialement un caractère dur contrairement aux tri-cations (stables). Ainsi, la chimie des ions Ln^+ n'a, a priori, pas de raison d'être similaire à celles des mono-cations d que sont Sc^+ et Y^+, quand les électrons supplémentaires des ions Ln^+ sont dans des orbitales f. Inversement, une certaine analogie entre les ions Ln^+, Sc^+ et Y^+ n'est pas forcément inattendue lorsque les ions Ln^+ ont des électrons de valence s et d ou lorsque l'énergie de promotion électronique (pour atteindre une telle configuration) est suffisamment faible.

Remarquons que les orbitales d peuvent être plus facilement stabilisées que les orbitales f par formation de liaison covalente. En effet, les orbitales d ont une expansion spatiale plus grande (Figure 5.1) facilitant le recouvrement et donc la covalence ; l'établissement de liaisons covalentes peut ainsi changer la configuration électronique.

Une corrélation qualitative entre réactivité chimique et structure électronique a été mise en évidence entre ions de métaux de transition d, tels Cr^+, Mn^+, Co^+ ou Ni^+. Les énergies de dissociation d'hydrure, de méthyle et de carbène de tels métaux, ont, en effet, été corrélées qualitativement à l'énergie de promotion électronique pour passer de l'état $3d^n$ à l'état $3d^{n-1}$ $4s^1$.[193] Ces observations ont été faites dans le cadre d'études pour élucider le mécanisme par lequel les ions de métaux de transition M^+, peuvent rompre les liaisons C-C et C-H. Ces études ont été étendues à des cations f, pour leur intérêt fondamental. Des comportements chimiques similaires ont été observés expérimentalement pour des mono-cations pouvant facilement avoir des configurations électroniques similaires (un électron de valence d et un s), par exemple les mono-cations de la troisième colonne de la classification périodique Sc^+ ($3d^1$ $4s^1$),[194] Y^+ ($4d^1$ $5s^1$) et La^+ (dont le niveau $4f^0$ $5d^1$ $6s^1$ est excité ; mais l'énergie de promotion électronique correspondante est faible),[195] et pour Gd^+ ($4f^7$ $5d^1$ $6s^1$).[172] On trouve ainsi une analogie de comportement entre des mono-cations de métaux de transition (Sc^+ et Y^+), La^+ et même Gd^+. S'il n'est pas indiscutable de considérer La^+ comme un ion lanthanide, puisqu'il ne possède aucun électron f, Gd^+ est lui, clairement un ion lanthanide (possédant des électrons 4f). Ces mono-cations peuvent facilement avoir deux électrons de valence non-f (un s et un d) ; mais l'analogie de leurs configurations électroniques s'arrête là puisque les orbitales non occupées de Ln^+ peuvent participer à la rétrodonation π dans les complexes, c'est, par exemple, le cas de triples liaisons Ln≡X, avec X atome donneur C, N ou O.

Dans leurs études sur la réactivité des lanthanides avec des composés carbonylés, Schilling *et al.*[178] ont ainsi mis en évidence que la réactivité de l'ion Gd^+ ($4f^7 5d^1 6s^1$) était similaire à celles d'ions de métaux de transition de la colonne 3 : Sc^+ ($3d^1$ $4s^1$) et Y^+ ($4d^1$ $5s^1$).[191] De plus les énergies de première ionisation (EI) et les affinités protoniques (AP) sont très proches pour les ions Sc^+, Y^+, et Ln^+. Il est donc intéressant de s'attarder sur la réactivité des ions Sc^+ et Y^+ avec NH_3 (Tableau 5.2).

M^+	EI	AP
Sc^+	6,6	226
Y^+	6,2	256
Ln^+	≈ 6	≈ 230

Tableau 5.2 - Comparaison de l'énergie de première ionisation (EI en eV) et de l'affinité protonique (AP et kJ.mol^{-1}) de mono-cations de métaux de transition et de lanthanides

5.1.2 Réactivité de l'ammoniac avec des mono-cations de terre rare

Différents produits ont été envisagés pour la réaction de l'ion Sc^+ avec l'ammoniac : $ScNH^+$, $ScNH_2^+$, ScH^+ et ScN^+ (Figure 5.5). Un transfert de charge est également envisageable suivant la réaction : $Sc^+ + NH_3 \rightarrow Sc + NH_3^+$. Il ne se produit pas car l'énergie de première ionisation (EI) est plus grande pour l'ammoniac (EI = 10,070 eV) que pour le scandium (EI = 6,561 eV).[39] Seule la réaction dont le produit formé est $ScNH^+$ est

exothermique.[182] Les autres réactions sont endothermiques (Figure 5.5) comme la réaction de transfert d'hydrogène : $Sc^+ + NH_3 \rightarrow ScH^+ + NH_2$ ($\Delta_r H = +372$ kJ.mol^{-1}).[38] Ces observations sont confirmées par les énergies de liaison de Sc-H^+ (235 ± 13 kJ.mol^{-1}), Sc-NH_2^+ (347 ± 5 kJ.mol^{-1}) et Sc-NH^+ (482 ± 10 kJ.mol^{-1})[196] montrant une force de liaison plus importante pour l'espèce $ScNH^+$.

Buckner *et al.*,[190] et Clemmer *et al.*[189] ont proposé trois chemins de réaction (Figure 5.6.a, b et c). Tous les trois débutent par la formation de $ScNH_3^+$ où Sc^+ serait en interaction électrostatique avec l'ammoniac. Dans le premier chemin, $ScNH_3^+$ perd alors directement deux hydrogènes pour former $ScNH^+$ (Figure 5.6.a). Dans les deux autres chemins, le scandium vient s'insérer dans une des liaisons N-H de l'ammoniac par migration d'un hydrogène de l'azote vers le scandium pour former $HScNH_2^+$. Dans le second chemin, la perte de la molécule d'hydrogène à partir de $HScNH_2^+$ fait intervenir un complexe à 4 centres, c'est-à-dire un complexe faisant participer 4 atomes (Figure 5.6.b). Finalement, les 2 hydrogènes du motif à 4 centres (l'hydrogène du scandium et l'un des hydrogènes de l'azote) vont interagir pour former la molécule H_2 qui part. Le dernier chemin de réaction correspond à la migration d'un deuxième atome d'H de l'ammoniac vers le scandium pour former H_2ScNH^+, puis finalement départ de H_2 (Figure 5.6.c). Aucun de ces mécanismes n'est vraiment identique à celui proposé plus tard pour certains Ln^+ par Bohme (Figure 5.4, mécanisme 2a), sans toutefois être contradictoires dans la mesure où certaines stœchiométries sont identiques, et les géométries ne sont pas toujours très détaillées. Remarquons que l'azote ne satisfait pas toujours à la règle de l'octet dans ces schémas.

Clemmer *et al.*[189] proposent que le chemin c (Figure 5.6.c) n'est pas thermodynamiquement favorisé puisque les ions Sc^+ et Y^+ ne possèdent que deux électrons célibataires, or, le complexe H_2MNH^+ a trois liaisons covalentes. Ye *et al.*[197, 198] ont trouvé par calcul quantique que le chemin a (Figure 5.6.a) possédait une barrière énergétique plus grande que le chemin b (Figure 5.6.b). Plus récemment, Nakao *et al.*[182] et Russo *et al.*[181] ont étudié le chemin de réaction b par des calculs DFT et multi-référence (CASSCF).

L'étape finale de la réaction $Sc^+ + NH_3 \rightarrow ScNH^+ + H_2$, a une énergie plus basse de 180 kJ.mol^{-1} lorsque le scandium est sous la forme singulet (qu'on nommera aussi "bas spin") par rapport à l'état triplet (qu'on nommera aussi "haut spin") (Figure 5.7) ; alors que c'est l'inverse pour les deux premières espèces de Sc du début du chemin de réaction (Sc^+ et $ScNH_3^+$), c'est ainsi une réaction avec changement de spin.[181, 182, 199] L'état triplet domine le chemin de réaction avant le premier état de transition (TS1), puis c'est l'état singulet pour le reste du chemin de réaction qui aboutit à la déshydrogénation.

$HScNH_2^+$ peut avoir deux géométries différentes :[181, 182] plane (bas spin) et non plane (haut spin). Dans la structure non plane la liaison Sc-N est simple (et c'est une liaison σ), puisque l'azote a une hybridation sp^3, alors que la liaison est double (une σ et une π) dans la structure plane, puisque l'azote a une hybridation sp^2 :[200, 201] la liaison supplémentaire (la π) stabilise l'isomère sp^2. Elle augmente la covalence et le nombre d'électrons appariés expliquant le croisement de spin. La stabilisation de la géométrie plane comparée à la non

plane, a été calculée par Nakao *et al.*[182] (229 kJ.mol^{-1}) et par Russo *et al.*[181] (257 kJ.mol^{-1}).

Les calculs indiquent que $ScNH^+$ est linéaire avec une distance de liaison Sc-NH^+ de 1,71 Å.[181] Cette distance comparée à celle publiée pour le second cation de métaux de transition de la 3ème colonne Y-NH^+ (1,85 Å) et récemment pour le cation lanthanide Ce-NH^+ (1,92 Å),[179, 202] suggère un type de liaison similaire pour M = Sc, Y et Ce dans MNH^+.

Hui-Zhen *et al.*[202] ont étudié la chimie en phase gazeuse de YNH^+ avec le propène, par calcul quantique DFT suivi d'analyse de population naturelle avec le logiciel NBO. Ils ont obtenu une structure linéaire et une triple liaison Y≡N formée à partir des orbitales s et d de l'yttrium et des s et p de l'azote. Dans cette structure de Lewis, l'azote est décrit par l'hybridation sp (et naturellement obéit à la règle de l'octet). Une structure électronique similaire a récemment été proposée pour $CeNH^+$ avec une triple liaison Ce≡N.[179]

5.2 Détails de calcul

5.2.1 Méthodes de calcul

Les surfaces d'énergie potentielle on été calculées à l'aide des suites de programme de chimie quantique Gaussian03[126] et Gaussian09,[127] pour La^+, Sm^+, Gd^+ et Eu^+ interagissant avec NH_3. Les géométrie ont été optimisées par DFT sous la forme de la fonctionnelle B3LYP.[137] Les énergies de ces géométries B3LYP ont été recalculées par la méthode Hartree-Fock (HF) suivie d'une correction d'énergie de corrélation électronique selon la méthode Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2)[203] Les géométries ont été ré-optimisées avec la méthode MP2, seulement pour vérification ; la différence entre ces deux méthodes de calcul, sur les distances de liaison de $LnNH^+$ (Ln = La et Gd) est inférieure à 0,02 Å avec les bases de gaussienne adaptées, explicitées plus bas (§ 5.2.2).

Ln	$LnNH_3^+$ (haut spin)	$HLnNH_2^+$ (bas spin)	$LnNH^+$ (bas spin)+ H_2
La	-174 (-161) [-160]	-250 (-254) [-239]	-225 (-199) [-190]
Gd	-167 (-132) [-]	-173 (-57) [-181]	-102 (+135) [-85]

- pas de convergence

Tableau 5.3 – Comparaison de l'énergie obtenue avec les méthodes CCSD(T), MP2 et B3LYP en kJ.mol^{-1} aux niveaux de calculs MP2/STUTg2, B3LYP/STUTf ( ) et CCSD(T)/STUTg2 [ ] sur les mêmes géométries, optimisées au niveau de calcul B3LYP/STUTf

Pour comparaison, nous avons testés les méthodes B3LYP, MP2 et CCSD(T)[204] sur les minimas du chemin de réaction des ions La^+ et Gd^+ (Tableau 5.3). Ces méthodes donnent pratiquement les même résultats pour l'ion La^+, alors que nos calculs DFT se sont pas satisfaisants pour l'ion Gd^+ et notamment l'espèce $GdNH^+$. Une variété de fonctionnelles (B3LYP, PBE1PBE,[205] MPW1PW91,[206] M05,[207] BHandH,[126] BHandHLYP,[126] TPSSTPSS,[208] VSXC[209], B98[210], M06,[211] M06-2X,[211] MO6L,[212] Lc–wPBE,[213] O3LYP[214] et la fonctionnelle B-45%HF-LYP[215] où le poids de l'échange Hartree-Fock dans la fonctionnelle BLYP a été modifié) a été testée pour l'énergie de la réaction (5.1) pour les ions La^+ et Gd^+ : elles sont pratiquement équivalentes excepté pour l'ion Gd^+ (Tableau 5.4). Pour ces raisons, nous n'avons pas utilisés les énergies DFT. Néanmoins, les géométries correspondantes B3LYP sont correctes : les différences d'énergies MP2 observées sur le chemin de réaction du gadolinium entre une géométrie B3LYP et une géométrie MP2 sont acceptables (elles diffèrent de moins de 6 $kJ.mol^{-1}$).

Deux états de spin, appelés haut spin et bas spin, ont été considérés pour La^+ (S = 1 et 3), Sm^+, (S = 6 et 8), Eu^+ (S = 7 et 9) et Gd^+ (S = 8 et10). S est la multiplicité de spin (S = 2s + 1, où s est le spin). Dans l'état haut spin, tous les électrons sont célibataires.

Un IRC[216, 217] (pour « Intrinsic Reaction Coordinate » en anglais) a été calculé pour chaque état de transition afin de vérifier la connectivité entre les réactifs, l'état de transition et les produits.

L'énergie de point zéro (ZPE pour « Zero Point Energy » en anglais) a été calculée pour tous les points du profil d'énergie potentielle, par DFT (B3LYP). Pour vérifier la fiabilité de ces ZPE B3LYP, nous avons calculé ZPE avec la méthode MP2 pour onze structures du chemin de réaction des ions La^+ et Gd^+ : la différence reste inférieure à 7 $kJ.mol^{-1}$ pour dix structures. La plus grande différence a été observée pour $GdNH_3^+$ (S = 10) avec une valeur de 12 $kJ.mol^{-1}$.

La stabilité de la fonction d'onde, la configuration électronique, la contamination de spin, la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire (OM) la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO), les fréquences de vibration, et d'autres résultats de calcul ont été examinés pour vérifier les calculs quantiques.

Souvent, on a commencé par un calcul HF avec des bases de taille réduite, éventuellement un critère de convergence dégradé pour le calcul SCF, puis on a progressivement augmenté le niveau de calcul, avec finalement une grille d'intégration ultrafine et un critère de convergence serré pour le calcul SCF.

L'erreur de superposition de base (BSSE pour Basis Set Superposition Error) a été estimée pour $LaNH_3^+$ en utilisant la méthode de l'approche de rééquilibrage (en anglais « conterpoise method »). Cette BSSE est faible (inférieur à 6 $kJ.mol^{-1}$) et ne sera pas pris en compte.[124]

Méthode	ΔE(Gd)	ΔE(La)
MP2 [a]	-102	-225
CCSD(T) [a]	-85	-190
CASPT2[218]	-116	-180
B3LYP [a]	+135	-199
PBE1PBE [a]	+143	-185
MPW1PW91 [a]	+142	-185
M05 [a]	+114	-215
BHandH [a]	-35	-156
BHandHLYP [a]	-1	-139
TPSSTPSS [a]	+132	-245
VSXC [a]	+31	-206
B98 [a]	+109	-214
M06 [b]	+45	-223
M06-2X [b]	-20	-223
M06L [b]	+36	-228
Lc-wPBE [b]	+209	-182
O3LYP [b]	+129	-214
B-45%H-LYP [b]	+6	-150

[a] calculé avec Gaussian03

[b] calculé avec Gaussian09

Tableau 5.4 – Comparaison d'énergies MP2, CCSD(T) et pour une variété de méthodes DFT énergie (en kJ.mol^{-1}) de la réaction (5.1) Ln^+ (haut spin) + NH_3 → $LnNH^+$(bas spin) + H_2 sur les mêmes géométries optimisées au niveau de calcul B3LYP/STUTf

L'analyse de population naturelle (Natural Population Analysis, NPA en anglais) a été réalisée avec le logiciel NBO5.9 (Natural Bonding Orbitals, en anglais)[134] qui teste des structures de Lewis (plusieurs sont, en effet, généralement possibles) pour choisir celle qui décrit le pourcentage le plus élevé de la densité électronique. A partir de la fonction d'onde optimisée par Gaussian et des bases atomiques spécifiées pour le calcul Gaussian, NBO5.9 définit des orbitales atomiques naturelles (NAO, les classiques s, p, d, f, g...) qu'il utilise pour construire des orbitales naturelles (NBO) de liaison (BD) et paire libre (LP) ; NBO5.9 propose ainsi une structure de Lewis avec des NBO centrées sur, au plus, deux atomes (ce ne sont donc pas des orbitales moléculaires, nous utilisons généralement la notation OM sans autre précision, pour les orbitales moléculaires déterminées par Gaussian lors de l'optimisation de la fonction d'onde) ; pour évaluer l'erreur systématique induite par cette contrainte, NBO5.9 teste ensuite (par un calcul de perturbation au deuxième ordre : "Second Order Perturbation Theory Analysis of Fock Matrix in NBO Basis") la stabilisation énergétique apportée par le recouvrement entre NBO prises deux à deux : quand cette stabilisation est supérieure à environ 7 kcal.mol^{-1} (presque 30 kJ.mol^{-1}) nous considérons que la structure de Lewis n'est pas satisfaisante ; dans tous les cas que nous avons rencontrés, cela venait de la délocalisation de la liaison ou de la paire libre considérée sur l'ensemble de la molécule, ce qui était cohérent avec les OM initiales. NBO5.9 fournit également des charges atomiques, ici appelées « charges NBO5.9 ».

Le programme de visualisation moléculaire « Visual Molecular Dynamics »[133] a été utilisé pour visualiser les géométries, les densités électroniques avec une valeur d'isosurface de 0,15 u.a. et les OM et NBO avec une valeur d'isosurface de 0,01 u.a., à partir du fichier cube généré par le logiciel Gaussian.

5.2.2 Choix des bases

Pour les lanthanides, nous avons utilisé les pseudo-potentiels petit cœur de l'université de Stuttgart, notés ECP28MWB,[128-130] avec 28 électrons dans le cœur, et la base associée segmentée ECP28MWB_SEG,[128-130] notée ici STUT que nous avons adaptée, car les coefficients des fonctions g de la base, sont identiques à ceux de fonctions f (ce qui suggère que les coefficients des g ne sont pas complètement optimisés).

Dans le but de simplifier la base sans altérer la qualité des résultats, nous avons vérifié si toutes les fonctions f et g sont nécessaires pour $LaNH^+$. Les fonctions f sont réellement nécessaires, et nous les garderons intacts (Tableau 5.5). L'énergie de $LaNH^+$ et la longueur de la liaison $La{\equiv}NH^+$ changent considérablement lorsque les fonctions f sont supprimées, comparées aux valeurs obtenues avec la base complète STUT. Nous appelons STUTf, la base STUT où les fonctions g ont été supprimées. Elle sera utilisée pour les optimisations de géométrie au niveau B3LYP, alors que pour les calculs d'énergie, des fonctions g optimisées ont été rajoutées à STUTf. Nous appelons STUTgn la base résultante, où n représente le nombre de fonction g (n = 1, 2 ou 3).

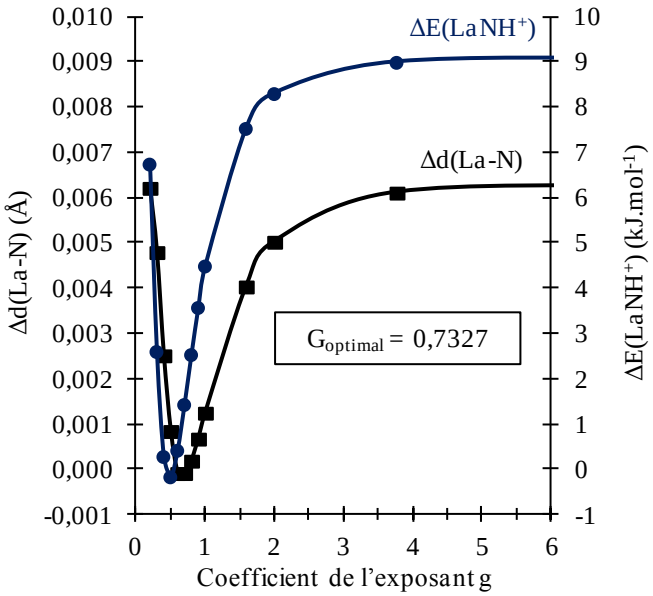


Figure 5.8 – Influence de l'exposant pour la fonction g des bases du lanthane

L'exposant de la fonction g rajoutée à la base STUTf, a été optimisé de sorte qu'il minimise la distance La-N dans la complexe $LaNH^+$, ce qui s'avère également minimiser l'énergie du complexe $LaNH^+$ (Figure 5.8). En ordonnée sont reportés les critères d'optimisation, Δd(La-N), différence entre la valeur déterminée avec la base complète STUT et la valeur calculée avec la base STUTg1 pour la longueur de la liaison La-N dans le

complexe $LaNH^+$ (S=1), et ΔE(La-N), différence entre la valeur déterminée avec la base complète STUT et la valeur calculée avec la base STUTg1 pour calculer l'énergie de $LaNH^+$ (S=1). Une seule fonction g avec un exposant optimisé à 0,7327, conduit à des résultats similaires à la base non modifiée STUT. Le nombre de fonctions g a une influence négligeable sur la distance optimisée Ln-N dans $LnNH^+$ (Tableau 5.5). Une fonction g est au moins nécessaire pour les énergies MP2 (Tableau 5.5). Pour les calculs d'énergie, la base STUTg2 a été utilisée, où les exposants pour g (1,2691 et 0,4230 pour La) donnent le minimum d'énergie MP2 (et également la plus courte distance La-N) pour $LaNH^+$ (bas spin). Les exposants pour les fonctions g d'origine de la base STUT, varient linéairement le long de la série des lanthanides ; cependant, les mêmes exposants pour g (1,2691 et 0,4230) ont été pris pour le lanthane et le gadolinium. En effet, une extrapolation linéaire des exposants g pour le gadolinium (1,5356 et 0,5498) change l'énergie de la réaction (5.1) de moins de 1 $kJ.mol^{-1}$. Le nombre de fonctions g a une influence négligeable sur les résultats MP2 et CCSD(T).

Base	d(La)	d(Gd)	ΔE(La)	ΔE(Gd)
STUTno_f_no_g	1,98	-	-110	-
STUTf	1,88	1,83	-219	-92
STUTg1	1,88	1,83	-223	-101
STUTg2	1,88	1,83	-225	-102
STUTg3	1,88	1,83	-226	-103
STUT	1,88	1,83	-228	-103

Tableau 5.5 – Influence de fonctions f et g des bases de La et Gd sur la distance B3LYP de Ln-N dans $LnNH^+$ (d(Ln) en Å) et sur l'énergie MP2 de la réaction Ln^+(haut spin) + NH_3 → $LnNH^+$(bas spin) + H_2 (ΔE(Ln) en $kJ.mol^{-1}$)

En résumé, deux fonctions g ont été ajoutées à la base STUTf pour le lanthane, le samarium, l'europium et le gadolinium : ils ont été optimisés pour le lanthane (1,2691 et 0,4230) et les mêmes on été utilisés pour les autres lanthanides. Pour l'azote et l'hydrogène, la base 6-31+G(d,p) a été utilisée pour l'optimisation de géométrie, et la base 6-311+G(2df,2p) pour les calculs d'énergie.

Les géométries ont été optimisées par des calculs DFT/B3LYP avec la base STUTf, puis les énergies ("single point") ont été calculées avec la méthode MP2 et la base STUTg2 pour tous les lanthanides. Ces niveaux de calculs seront respectivement notés B3LYP/STUTf et MP2/STUTg2//B3LYP/STUTf.

5.2.3 Les vitesses de réaction par la théorie RRKM

La théorie RRKM permet le calcul des constantes de réaction unimoléculaire à partir de la surface d'énergie potentielle, et a été décrite dans de nombreux ouvrages.[219, 220] Elle implique la connaissance précise de la structure de la molécule initiale (fréquences vibratoires individuelles, rotations, énergie de point zéro) et également de l'état de transition qui est obtenue par calcul théorique.

L'équation RRKM[219, 220] donnant la vitesse de réaction pour une molécule à une énergie interne donnée E et une énergie d'activation E_0 s'écrit :

$$k(E) = \frac{\sigma N^{\#}(E - E_0)}{h\rho(E)} \quad (5.3)$$

où σ est la dégénérescence du chemin de réaction, c'est-à-dire le nombre de chemins réactionnels équivalents. $N^{\#}(E - E_0)$ le nombre d'états de l'état de transition d'énergie compris entre E_0 et E. h est la constante de Planck et ρ(E) est la densité d'état du réactif d'énergie interne E.

Les constantes de réaction unimoléculaire sont calculées à partir des fréquences de vibration utilisées par l'algorithme implémenté dans le code RRKM développé par Zhu et Hase.[221]

5.2.4 Méthode de calcul pour la complexation de $LaNH^+$ par NH_3

Nous avons étendu l'étude à la complexation du produit de la première réaction $LaNH^+$ (S = 1), par plusieurs molécules de NH_3 (de 1 à 6). Les géométries des complexes ont été optimisées au niveau de calcul B3LYP/STUTf et les énergies calculées au niveau MP2/STUTg2 (sans nouvelle optimisation de géométrie). L'enthalpie libre de réaction ($\Delta_r G$) a été calculée comme la différence entre les enthalpies libres des produits et des réactifs de la réaction de complexation (Tableau 5.10)

$$LnNH(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow LnNH(NH_3)_n^+ \quad (5.4)$$

$$\Delta_r G_n^\circ = G^\circ_{[LaNH(NH_3)_n^+]} - G^\circ_{[LaNH(NH_3)_{n-1}^+]} - G^\circ_{[NH_3]} \quad (5.5)$$

où $G^\circ_{[X]}$ est l'enthalpie libre de l'espèce X. C'est l'énergie électronique MP2 ($E_{[X],elec}$) de l'espèce X (de géométrie optimisé au niveau B3LYP/STUTf) corrigée de $\delta_{G,[X]}$, l'énergie B3LYP thermique (dans l'approximation harmonique) correspondante.[222]

$$G^\circ_{[X]} = E_{[X],elec} + \delta G^\circ_{[X]} \quad (5.6)$$

$\delta G^\circ_{[X]}$ est, par défaut, calculé par Gaussian dans un état de référence pour 1 mole (ici les kcal.mol^{-1} sont convertis en kJ.mol^{-1}, l'unité S.I., en utilisant le facteur de conversion 4,18 J.cal^{-1}), à 25°C et à 1 atm. L'exposant « ° » est une notation pour l'état standard.

Cette pression (1 atm) est bien plus grande que la pression expérimentale dans la cellule de réaction (P^{cel}) du spectromètre de masse. $\Delta_r G_n$ est donné dans l'état de référence usuel (1 atm), donc à une pression différente de la pression expérimentale. L'effet de la pression a néanmoins été calculé pour discuter de la réactivité dans la cellule de réaction. Pour cela, il est commode de calculer la constante de complexation standard

$$K^\circ_n = \frac{a_{LaNH(NH_3)_n}}{a_{LaNH(NH_3)_{n-1}} \times a_{NH_3}} \quad (5.7)$$

à partir de l'enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ_n = -RT \ln(K^\circ_n) \quad (5.8)$$

où

$$a_X = \frac{P_X}{P°} \tag{5.9}$$

est l'activité de l'espèce X, P_X est la pression partielle de l'espèce X, et P° la pression de l'état de standard (1 bar, ce qui correspond à 1,01325 atm).[223] En reportant l'équation (5.9) dans la définition de K_n (équation (5.7)) :

$$K°_n = \frac{P_{LaNH(NH_3)_n}}{P_{LaNH(NH_3)_{n-1}}} \times \frac{P°}{P_{NH_3}} \tag{5.10}$$

Cette dernière formule permet d'expliciter le changement d'état de référence de pression. Ainsi, $\Delta_r G_n^{cel}$ est l'enthalpie libre de réaction par rapport à l'état de référence dont la pression est P^{cel}. La constante d'équilibre correspondante est (comme pour la formule (5.8)) :

$$\Delta_r G_n{}^{cel} = -RT \ln(K_n{}^{cel}) \tag{5.11}$$

où, par définition (comme pour la formule (5.10)),

$$K_n{}^{cel} = \frac{P_{LaNH(NH_3)_n}}{P_{LaNH(NH_3)_{n-1}}} \times \frac{P^{cel}}{P_{NH_3}} \tag{5.12}$$

De la comparaison des formules (5.10) et (5.12), il apparait que

$$K_n{}^{cel} = K°_n \left(\frac{P^{cel}}{P°}\right) \tag{5.13}$$

En reportant les formules (5.8) et (5.11) dans (5.13), la formule de conversion est finalement obtenue :

$$\Delta_r G_n{}^{cel} = \Delta_r G°_n - RT \ln\left(\frac{P^{cel}}{P°}\right) \tag{5.14}$$

Pour expliciter la signification de la constante de complexation (et donc de l'enthalpie libre de réaction correspondante), on peut utiliser le point de demi réaction, qui est la condition chimique (ici l'activité de NH_3 ou $P_{NH_3,n}$, la pression partielle de NH_3) où $LaNH(NH_3)_n^+$ et $LaNH(NH_3)_{n-1}^+$ ont même activité, ici (où nous négligeons l'écart à l'idéalité) leurs pressions partielles sont égales ainsi que leurs concentrations. L'équation (5.10) devient :

$$P_{NH_{3,n}} = \frac{P°}{K°_n} \tag{5.15}$$

Cette relation (ou $P_{NH_3,n} = 1/K°_n$, ce qui est équivalent puisque P° = 1) est classiquement introduite, attestant que $P°/K°_n$ (ou $1/K°_n$) a la signification de la pression partiel de NH_3 au point de demi réaction. $P_{NH_3,n}$ est la P_{NH_3} au point de demi réaction pour la

formation de $LaNH(NH_3)_n^+$ à partir de $LaNH(NH_3)_{n-1}^+$. Le produit $LaNH(NH_3)_n^+$ est plus stable que le réactif lorsque $P^{cel} > P_{NH_3,n}$ correspondant à :

$$\Delta_r G°_n - RT \ln\left(\frac{P^{cel}}{P°}\right) < 0 \qquad (5.16)$$

Ainsi, $\Delta_r G_n^{cel}$ (équation (5.10)) est l'énergie appropriée pour discuter de la stabilité de $LaNH(NH_3)_n^+$.

5.3 Profils d'énergie potentielle pour la réaction de cations Ln^+ avec NH_3

Dans cette partie, chaque étape du chemin de réaction (Figure 5.9) sera décrite par les surfaces d'énergie potentielle (Figure 5.10). Trois niveaux de calcul ont été employés (B3LYP, MP2 et CCSD(T)). Les géométries des réactifs, espèces intermédiaires, états de transition et produits finaux sont présentées sur la Figure 5.11.

Les énergies MP2 et CCSD(T) (Tableau 5.7) sont en accord raisonnable entre elles (elles diffèrent de moins de 35 $kJ.mol^{-1}$) pour toutes les structures calculées ; alors que ce n'est pas le cas d'énergies DFT : par exemple celle de $HGdNH_2^+$ est supérieure de 124 $kJ.mol^{-1}$ à la CCSD(T). Le caractère multi-référence des calculs CCSD a été estimé avec le paramètre « T1 diagnostic »[224] : les valeurs obtenues pour $LaNH^+$ (0,013) et $GdNH^+$ (0,023) indiquent que l'approximation mono-référence est suffisante. Des calculs CASPT2, menés sur nos géométries B3LYP qui ont été fournies à l'Université du Minnesota au groupe du Prof L. Gagliardi, ont également confirmé les résultats MP2. En examinant le paramètre « T1 diagnostic » et les fonctions d'onde CASPT2, il apparait que seules quelques structures ont un caractère multi-référence : $LaNH_3^+$ (S=1), TS1 de Sm (S=6) et toutes les structures de Eu avec la multiplicité de spin S=7. Ma *et al.*[179] ont trouvé un bon accord (écarts de moins de 16 $kJ.mol^{-1}$) entre calculs B3LYP/6-311++G(3df,3pd) et CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd) dans leur étude théorique récente sur l'activation de la liaison N-H de l'ammoniac par l'ion Ce^+. Matsuda *et al.*[180] ont trouvé un accord raisonnable (écarts de moins de 35 $kJ.mol^{-1}$) entre énergies DFT (B3LYP) et CASPT2 dans leur étude théorique de l'activation de la liaison C-F par des ions Ln^+.

Nous avons également vérifié la géométrie du produit final dont la stœchiométrie peut correspondre à $LaNH^+$ ou $HLaN^+$. La structure $LaNH^+$ est plus stable de 439 $kJ.mol^{-1}$ (B3LYP) ou 498 $kJ.mol^{-1}$ (MP2).

Dans la suite, la réactivité sera discutée avec les énergies MP2 corrigées de la ZPE (Figure 5.10) B3LYP (voir § 5.2) en partant du mono-cation Ln^+ jusqu'à l'espèce finale $LnNH^+$, en passant par les espèces intermédiaires ($LnNH_3^+$ et $HLnNH_2^+$) et les états de transitions.

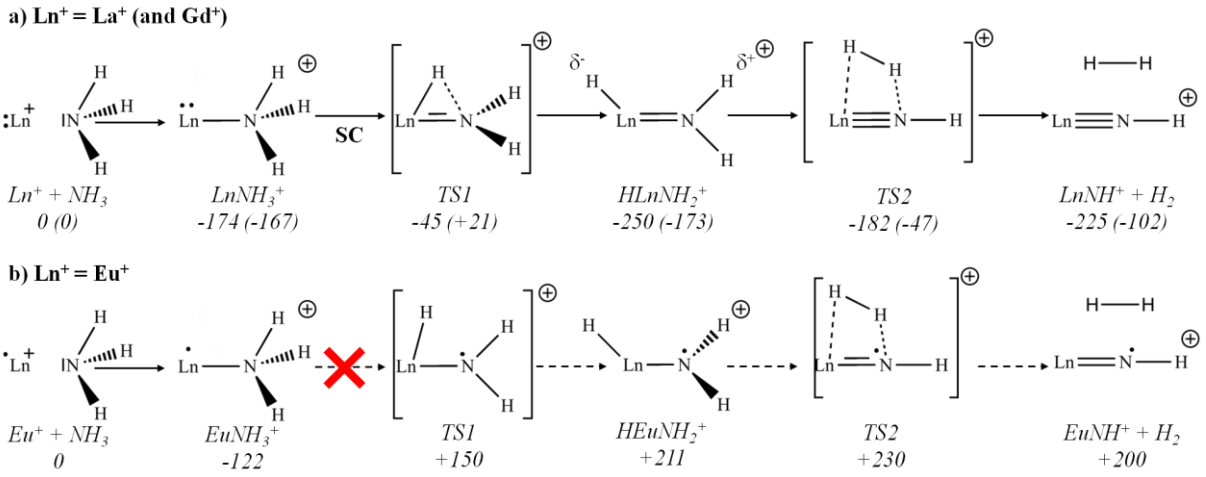


Figure 5.9 - Schéma de la réaction $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH^+ + H_2$ pour les ions La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+ les états de transitions sont entre crochets [ ], le point (●) représente des électrons de valence les flèches en pointillés représentent les réactions endothermiques

5.3.1 Les surfaces d'énergie potentielle

L'état haut spin a été trouvé plus stable pour les quatre mono-cations nus (Figure 5.10). Les différences d'énergie (MP2) entre les ions La^+ (S = 1) et La^+ (S = 3), Sm^+ (S = 6) et Sm^+ (S = 8), Eu^+ (S = 7) et Eu^+ (S = 9), et Gd^+ (S = 8) et Gd^+ (S = 10), sont relativement proches des valeurs du NIST (Tableau 5.6).[39] L'état fondamental trouvé respectivement pour La^+ et Gd^+ est [Xe] $5d^2$ et [Xe] $4f^7$ $5d^1$ $6s^1$, avec aucun électron de valence non apparié, correspondant à la multiplicité maximale : S = 3 (La^+) et S = 10 (Gd^+), en accord avec les configurations électroniques publiées de l'état fondamental.[172] De même, les configurations électroniques de Sm^+ ([Xe] $4f^6$ $6s^1$) et Eu^+ ([Xe] $4f^7$ $6s^1$) que nous trouvons, sont en accord avec celles publiées.[172]

Elément	ΔE(MP2)	ΔE(NIST)
La^+	31	3
Sm^+	18	18
Eu^+	20	20
Gd^+	46	35

Tableau 5.6 – Différence d'énergie (MP2) entre les états haut et bas spin de La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+ et comparée à la valeur de référence du NIST [39] en kJ.mol^{-1}

$$Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH_3^+$$

La formation de $LnNH_3^+$ est exothermique (Figure 5.10) pour tous les ions Ln^+ : $\Delta_r H$ = -167 kJ.mol^{-1} (La^+), -153 kJ.mol^{-1} (Gd^+), et moins exothermique pour les ions Eu^+ (-114 kJ.mol^{-1}) et Sm^+ (-112 kJ.mol^{-1}), dont la réactivité expérimentale est plus faible. La multiplicité de spin est inchangée durant cette étape : la configuration du lanthanide ne change pas dans l'espèce $LnNH_3^+$ comparée à l'ion Ln^+.

System	S	B3LYP	MP2	CCSD(T)
$La^+ + NH_3$	1	54	31	
$La^+ + NH_3$	3	0	0	0
$LaNH_3^+$	1	-127	-174	
$LaNH_3^+$	3	-161	-152	-160
TS1 La	1	-30	-45	
TS1 La	3	-	-	
$HLaNH_2^+$	1	-254	-250	-250
$HLaNH_2^+$	3	25	4	
TS2 La	1	-156	-182	
TS2 La	3	-	-	
$LaNH^+ + H_2$	1	-199	-225	-190
$LaNH^+ + H_2$	3	56	79	
$HLaN^+ + H_2$	1	299	214	
$Gd^+ + NH_3$	8	25	46	
$Gd^+ + NH_3$	10	0	0	0
$GdNH_3^+$	8	-176	-144	
$GdNH_3^+$	10	-132	-167	-
TS1 Gd	8	7	21	
TS1 Gd	10	73	52	
$HGdNH_2^+$	8	-57	-173	-181
$HGdNH_2^+$	10	78	47	
TS2 Gd	8	80	-47	
TS2 Gd	10	-	-	
$GdNH^+ + H_2$	8	135	-102	-85
$GdNH^+ + H_2$	10	164	123	
$Sm^+ + NH_3$	6	21	18	
$Sm^+ + NH_3$	8	0	0	
$SmNH_3^+$	6	-101	-98	
$SmNH_3^+$	8	-113	-120	
TS1 Sm	6	74	143	
TS1 Sm	8	-	-	
$HSmNH_2^+$	6	60	52	
$HSmNH_2^+$	8	120	218	
TS2 Sm	6	123	41	
TS2 Sm	8	-	-	
$SmNH^+ + H_2$	6	137	143	
$SmNH^+ + H_2$	8	172	188	
$Eu^+ + NH_3$	7	24	20	
$Eu^+ + NH_3$	9	0	0	
$EuNH_3^+$	7	-79	-97	
$EuNH_3^+$	9	-124	-122	
TS1 Eu	7	132	225	
TS1 Eu	9	145	150	
$HEuNH_2^+$	7	114	167	
$HEuNH_2^+$	9	138	211	
TS2 Eu	7	192	213	
TS2 Eu	9	200	230	
$EuNH^+ + H_2$	7	168	188	
$EuNH^+ + H_2$	9	175	200	

- pas de convergence

Tableau 5.7 – Energies des points du profil d'énergie potentielle de $Ln^+ + NH_3$ (Ln = La, Gd, Sm et Eu) en $kJ.mol^{-1}$

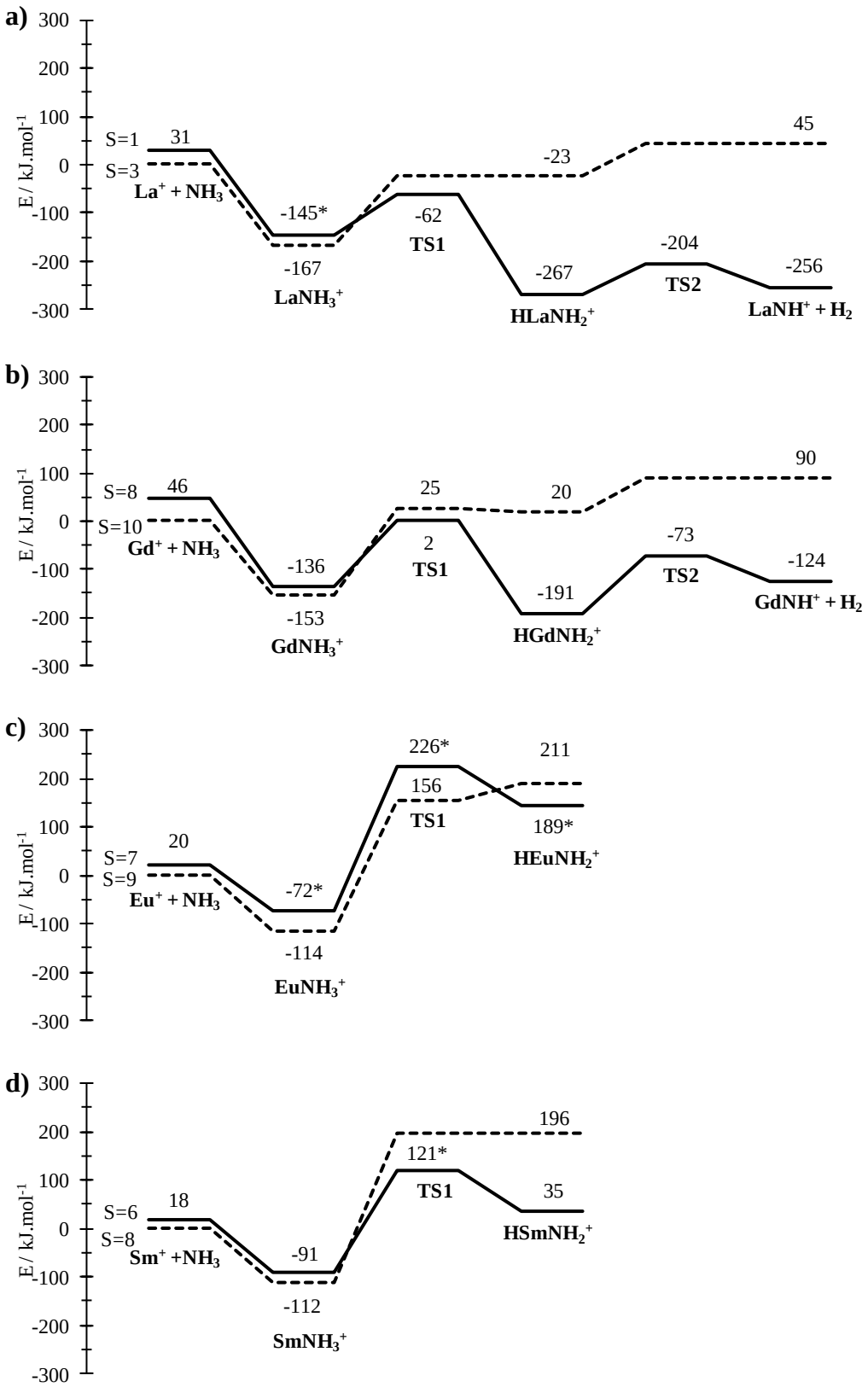


Figure 5.10 – Profils énergétiques pour la réaction $Ln^+ + NH_3$
avec la multiplicité de spin basse (—) et haute (---) au niveau de calcul MP2/STUTg2 avec ZPE.
l'astérisque (*) signale les espèces possédant un caractère multi-référence

$$LnNH_3^+ \rightarrow TS1 \rightarrow HLnNH_2^+$$

La réaction $LnNH_3^+ \rightarrow$ TS1 apparait être l'étape clef de la réactivité pour trois raisons :

- (i) La hauteur de la barrière énergétique, TS1, varie le long de la série des lanthanides expliquant les différences expérimentales de réactivité.
- (ii) C'est dans cette barrière énergétique que l'énergie de promotion électronique est incluse, explicitant l'origine de la corrélation proposée entre énergie de promotion électronique et réactivité.[4]
- (iii) L'augmentation du nombre de liaisons covalentes entre $LnNH_3^+$et TS1, augmente le nombre d'appariements d'électrons et diminue donc la multiplicité de spin.

Ainsi, le premier état de transition (TS1, celui entre $LnNH_3^+$ et $HLnNH_2^+$) permet le transfert d'un atome d'hydrogène de NH_3 vers Ln, rompant une liaison covalente de $LnNH_3^+$, et créant de nouvelles liaisons covalentes (H-Ln et Ln=N) dans $HLnNH_2^+$. La formation de l'espèce intermédiaire est exothermique pour l'ion La^+ et quasiment athermique pour Gd^+, alors qu'elle est endothermique pour les ions Eu^+ et Sm^+.

Dans le cas des ions La^+ et Gd^+, la multiplicité de spin diminue au cours de la réaction. L'intermédiaire $HLnNH_2^+$ est plus stable que le précurseur $LnNH_3^+$. Les énergies relatives des réactifs, états de transition et produits suggèrent que le changement de spin s'opère avant l'état de transition (TS1). La même observation a récemment été trouvée pour l'ion Ce^+ dans une étude détaillée pour localiser le point d'intersection des surfaces d'énergie potentielle.[179] A partir de TS1, la réaction se poursuit sur le profil d'énergie potentielle de l'état bas spin pour les ions La^+ et Gd^+. La barrière énergétique entre $LnNH_3^+$ (haut spin) et TS1 (bas spin) est de 105 (La) ou 155 $kJ.mol^{-1}$ (Gd). Notons que nous n'avons pas localisé d'état de transition TS1 pour l'ion La^+ dans l'état haut spin (S=3). L'espèce intermédiaire bas spin $HLnNH_2^+$ est plus stable que le précurseur haut spin $LnNH_3^+$ de 100 (La) ou 38 $kJ.mol^{-1}$ (Gd). $HLaNH_2^+$ et $HGdNH_2^+$ dans leur état bas spin ont une structure plane alors que l'état haut spin a une structure non plane (Figure 5.11) correspondant à des états d'hybridation de N différents et des multiplicité de liaison Ln-N différents (§ 5.4). Les espèces bas spin sont plus stables que les espèces haut spin de 244 (La) ou 211 $kJ.mol^{-1}$ (Gd) grâce à une stabilisation π.

Inversement, l'intermédiaire $HEuNH_2^+$ est plus haut en énergie que le précurseur $EuNH_3^+$. L'intermédiaire $HEuNH_2^+$ (S=7) possède un caractère multi-référence. Pour cette raison, nous discuterons des énergies CASPT2 dans cette étape du chemin de réaction de l'europium. La multiplicité de spin reste inchangée au niveau CASPT2 dans cette étape : les réactifs ($EuNH_3^+$) et produits ($HEuNH_2^+$) sont haut spin avec un électron célibataire (Figure 5.9). L'interprétation des énergies MP2 indique quand à eux un changement de multiplicité de spin. $HEuNH_2^+$ est plus haut en énergie (17 $kJ.mol^{-1}$) dans l'état bas spin comparé à l'état haut spin au niveau CASPT2. Aucune nouvelle liaison covalente Eu-N n'est formée. L'énergie d'isomérisation ($EuNH_3^+$ (S=9) → $HEuNH_2^+$ (S=9)) est de +308 $kJ.mol^{-1}$ au niveau CASPT2. Nous proposons que cette énergie soit trop grande pour que la réaction ne se produise dans nos conditions, ce qui explique bien les observations expérimentales. Le chemin de réaction de l'europium est stoppé par la barrière énergétique TS1.

D'après les observations expérimentales, l'ion Sm^+ est un cas intermédiaire entre les ions Ln^+ d'une énergie de promotion électronique faible, comme les ions La^+ et Gd^+, et ceux d'énergie de promotion électronique élevée, comme l'ion Eu^+. $HSmNH_2^+$ est stabilisé par la formation d'une nouvelle liaison covalente comme pour le lanthane et le gadolinium, mais cette stabilisation est trop faible pour compenser l'énergie de promotion électronique élevée de l'ion Sm^+. $HSmNH_2^+$ est plus stable de 161 $kJ.mol^{-1}$ dans sa configuration bas spin (S=6) par rapport à la configuration haut spin (S=8), mais sa formation est endothermique de +147 $kJ.mol^{-1}$ par rapport à $SmNH_3^+$ haut spin (S=8). L'augmentation du nombre de liaisons covalentes (qui se traduit par le changement de spin) est, comme le montrent nos calculs quantiques, essentiellement à l'origine de la stabilisation de 161 $kJ.mol^{-1}$ et est trop faible pour compenser l'énergie de promotion électronique de l'ion Sm^+.

La formation de l'espèce intermédiaire $HLnNH_2^+$ est seulement possible pour les ions La^+ et Gd^+. Inversement la réaction est stoppée à cette étape pour les ions Sm^+ et Eu^+. Ainsi, pour résumer, la barrière énergétique (de $LnNH_3^+$ à TS1) permettant d'accéder à $HLnNH_2^+$ contient l'énergie de promotion électronique qui peut être en partie compensée par l'augmentation de la multiplicité de la liaison covalente Ln-N dès TS1 : cette compensation est insuffisante pour Sm^+ (dont l'énergie de promotion électronique est trop grande) et inexistante pour Eu^+.

$$HLnNH_2^+ \rightarrow TS2 \rightarrow LnNH^+ + H_2$$

L'étape finale du chemin de réaction est présentée pour les ions La^+ et Gd^+ dans leur état bas spin ; mais pas pour les ions Sm^+ et Eu^+, puisque leur chemin de réaction est stoppé avant le premier état de transition (TS1). $LnNH^+$ est formé à partir de l'espèce intermédiaire bas spin $HLnNH_2^+$, via l'état de transition (TS2) à quatre centres $Ln(H_2)NH^+$, où H_2 est faiblement lié à $LnNH^+$ par les atomes Ln et N (Figure 5.11). La barrière énergétique (de $HLnNH_2^+$ à TS2) est respectivement ΔE = 63 $kJ.mol^{-1}$ et 118 $kJ.mol^{-1}$ pour La et Gd.

H_2 est finalement éliminé de TS2 ce qui produit $LnNH^+$.

Un chemin de réaction similaire à été proposé pour Sc^+ et Ce^+,[179, 181, 182, 185, 189] et ici pour La^+ et Gd^+. Pour les chemins de réaction publiés pour Sc^+ et Ce^+, les réactifs initiaux ($M^+ + NH_3$) sont plus hauts en énergie que les espèces intermédiaires isomères de MNH_3^+ : MNH_3^+, TS1, $HMNH_2^+$, et TS2. Inversement, nous attirons l'attention sur le fait que la somme des énergies des produits finaux ($MNH^+ + H_2$) est supérieure à l'énergie de certaines espèces intermédiaires de stœchiométries MNH_3^+. Ceci illustre le fait que l'énergie (ou plus exactement l'enthalpie libre) ne suffit à prédire l'espèce la plus stable qu'entre isomères ; alors que la pression partielle de H_2 intervient dans le bilan énergétique d'une réaction de dissociation produisant H_2, comme c'est le cas ici (un traitement quantitatif de l'influence de la pression sur l'énergie de certaines réactions est explicité § 5.2.4) : la pressions partiel de H_2, s'il y a thermalisation, est très faible, déplaçant la réaction vers les produits. H_2 est ainsi éliminé de TS2, où il est déjà formé et assez loin du reste (LnNH) de l'agrégat,

5.3.2 Géométries des espèces

$LnNH_3^+$

$LnNH_3^+$ est de symétrie C_{3v} (Figure 5.11), cette géométrie pseudo-tétraédrique traduit l'hybridation sp^3 de N (Tableau 5.8). La distance Ln-N augmente légèrement avec le numéro atomique pour les ions La^+ (2,61 Å), Sm^+ (2,64 Å), Eu^+ (2,63 Å) et Gd^+ (2,65 Å) : la tendance est inverse de ce qui est souvent observé dans les complexes d'ions durs Ln^{3+}. $LnNH_3^+$ est plus stable dans la configuration haut spin, mais la distance de liaison Ln-N bas spin est plus courte pour le lanthane (2,51 Å) et le gadolinium (2,52 Å).

$HLnNH_2^+$

$HLaNH_2^+$ et $HGdNH_2^+$ ont deux isomères possibles : un de structure plane (bas spin) et l'autre non (haut spin). La structure plane traduit l'hybridation sp^2 de N et ainsi la structure de Lewis $Ln{=}N{-}H^+$ (Tableau 5.8 et Figure 5.11). Effectivement, l'espèce bas spin est stabilisée de 244 $kJ.mol^{-1}$ pour La, et de 211 $kJ.mol^{-1}$ pour Gd, qui peut être attribué à la formation d'une nouvelle liaison π : on passe de Ln-N dans $LnNH_3^+$ à Ln=N dans $HLnNH_2^+$. Cette stabilisation se traduit aussi dans le fait que la liaison Ln-N est plus courte (2,15 Å et 2,06 Å pour La et Gd respectivement) et plus forte (fréquence de vibration harmonique de la liaison σ Ln-N d'environ 580 cm^{-1}) que dans $LnNH_3^+$ (2,6 Å et 260 cm^{-1}) (Tableau 5.11).

Espèces	Multiplicité de spin	% 2s	% 2p
$LaNH_3^+$	3	75	25
$HLaNH_2^+$	1	67	33
$LaNH^+$	1	50	50

Espèces	Multiplicité de spin	% 2s	% 2p
$GdNH_3^+$	10	74	26
$HGdNH_2^+$	8	67	33
$GdNH^+$	8	49	51

Espèces	Multiplicité de spin	% 2s	% 2p
$SmNH_3^+$	8	74	26
$HSmNH_2^+$	6	66	33
$SmNH^+$	8	-	-

Espèces	Multiplicité de spin	% 2s	% 2p
$EuNH_3^+$	9	74	26
$HEuNH_2^+$	9	74	26
$EuNH^+$	9	72	28

- pas de recouvrement en première approximation

Tableau 5.8 – Pourcentage de contribution des orbitales 2s et 2p de l'azote dans la liaison σ Ln-N calculé par le logiciel NBO

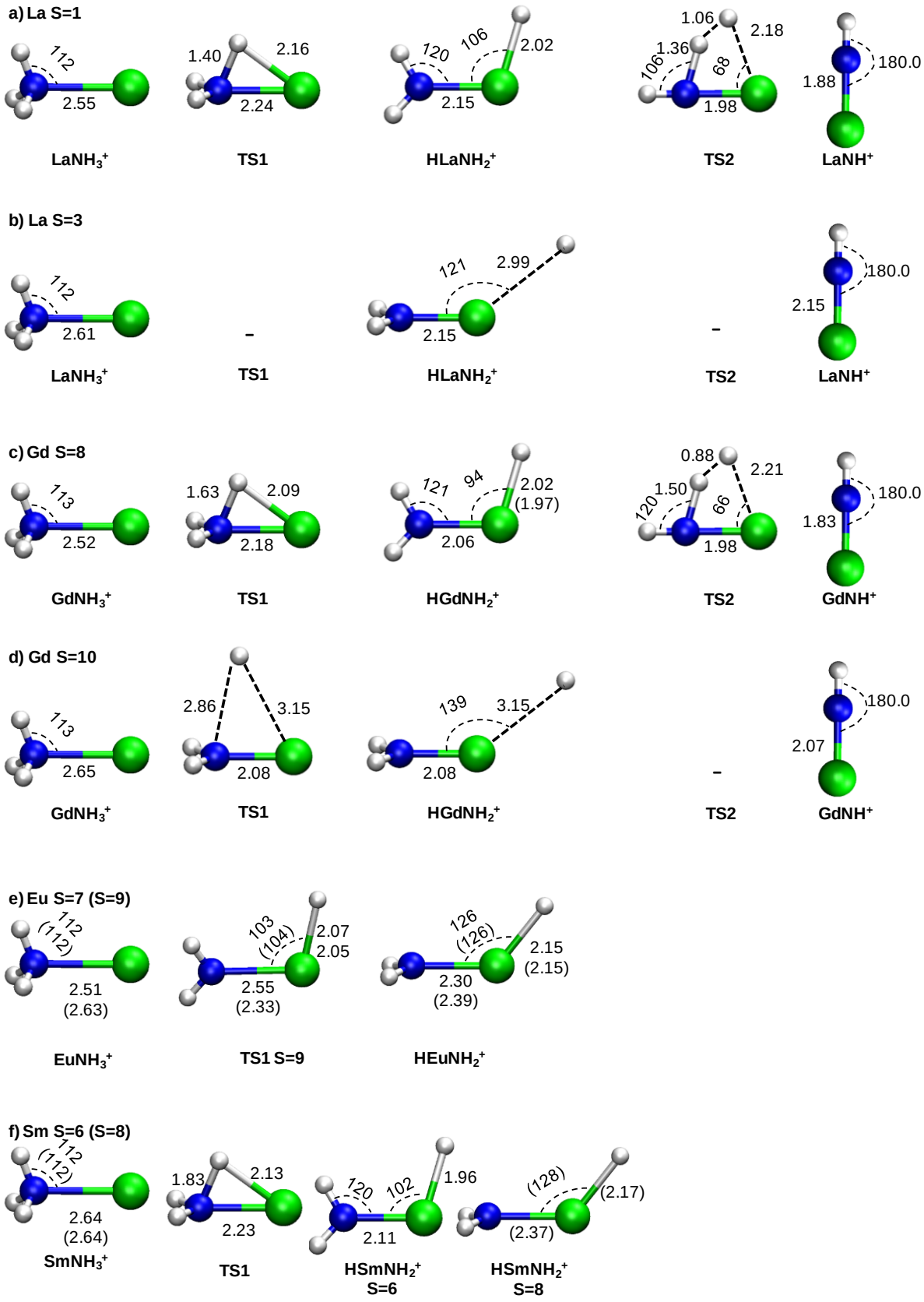


Figure 5.11 – Géométries optimisées des espèces du chemin de réaction des ions La^+ bas (a) et haut (b) spin, Gd^+ bas (c) et haut (d) spin, Eu^+ (e) et Sm^+ (f). (Niveau de calcul B3LYP/STUTf. Les distances de liaisons sont en Å et les angles en degrés)

a)	$LaNH_3^+$		$HLaNH_2^+$		$LaNH^+$	
Multiplicité de spin	1	3	1	3	1	3
Fréquence de vibration σ La-N	293	283	581	293	838	578
Charge La	0,94	0,92	2,06	0,94	1,98	1,77

b)	$GdNH_3^+$		$HGdNH_2^+$		$GdNH^+$	
Multiplicité de spin	8	10	8	10	8	10
Fréquence de vibration σ Gd-N	270	237	607	587	850	630
Charge Gd	0,95	0,95	1,84	1,67	1,92	1,70

c)	$SmNH_3^+$		$HSmNH_2^+$		$SmNH^+$	
Multiplicité de spin	6	8	6	8	6	8
Fréquence de vibration σ Sm-N	248	248	526	273	227	573
Charge Sm	0,96	0,95	1,94	1,69	1,82	1,83

d)	$EuNH_3^+$		$HEuNH_2^+$		$EuNH^+$	
Multiplicité de spin	7	9	7	9	7	9
Fréquence de vibration σ Eu-N	306	250	351	273	516	574
Charge Eu	0,95	0,97	1,66	1,69	1,81	1,83

Tableau 5.9 – Multiplicité de spin, fréquence de vibration harmonique σ de la liaison Ln-N (cm^{-1}) et charge NBO5.9 de Ln dans les espèces de La (a), Gd (b), Sm (c) et Eu (d) (niveau de calcul B3LYP/STUTf)

On ne peut pas parler d'une telle stabilisation de $HEuNH_2^+$ bas spin, en raison de son caractère multi-référence ; son énergie est d'ailleurs à peine inférieure à celle de l'isomère haut spin (Figure 1.10) dont la structure non-plane traduit l'hybridation sp^3 de N (Tableau 5.8 et Figure 5.11). Sa liaison Eu-N est une liaison simple aussi bien dans le réactif ($EuNH_3^+$) que dans le produit ($HEuNH_2^+$) ce qui est cohérent avec les valeurs de fréquence de vibration harmonique σ de la liaison Eu-N (Tableau 5.9.d), pratiquement identique dans les deux espèces : 250 et 273 cm^{-1} pour $EuNH_3^+$ (S=9) et $HEuNH_2^+$ (S=9) respectivement. $HEuNH_2^+$ a une structure non plane avec une distance de liaison Eu-N (2,39 Å) plus longue que La-N (2,15 Å) et Gd-N (2,06 Å).

La géométrie de $HSmNH_2^+$ haut spin est similaire à celle de $HEuNH_2^+$. $HSmNH_2^+$ bas spin est plus bas en énergie, et sa géométrie est similaire à celles de $HLaNH_2^+$ et $HGdNH_2^+$.

Etats de transition TS1 et TS2 pour La et Gd

Le premier état de transition (TS1) est $Ln(H)NH_2^+$, où un hydrogène s'est éloigné de l'azote et rapproché du lanthanide (Figure 5.11). TS1 fait la connexion entre $LnNH_3^+$ et $HLnNH_2^+$. Il possède une fréquence imaginaire (-1519 et -837 cm^{-1} pour La et Gd respectivement), qui correspond au mouvement de l'atome H_N, l'atome d'hydrogène se détachant de l'azote, et allant vers H_{Ln}, l'atome d'hydrogène se liant au lanthanide. Nous n'avons pas localisé d'état de transition bas spin pour le lanthane (S = 3).

$Ln(H_2)NH^+$, le second état de transition (TS2) a une fréquence imaginaire de -1403 cm^{-1} (La) ou -774 cm^{-1} (Gd), correspondant au mouvement de H_b, l'atome d'hydrogène

se détachant de l'azote, et se déplaçant vers H_a, l'hydrogène lié au lanthanide. L'IRC calculé pour le lanthane à partir de TS2 (Figure 5.12) montre que la distance La-H_a augmente (de 2,02 Å dans $HLnNH_2^+$ à 2,62 Å), alors que la distance H_a-H_b diminue jusqu'à 0,76 Å, qui est proche de la distance de liaison de la molécule de H_2 isolée. La distance La-N diminue de 2,12 Å dans $HLa{=}NH_2^+$ (double liaison) à 1,90 Å dans $La{\equiv}NH^+$ (triple liaison). L'angle La-N-H augmente jusqu'à 180° dans $LaNH^+$. Les paramètres géométriques à la fin de l'IRC sont très proches de ceux de $LaNH^+$.

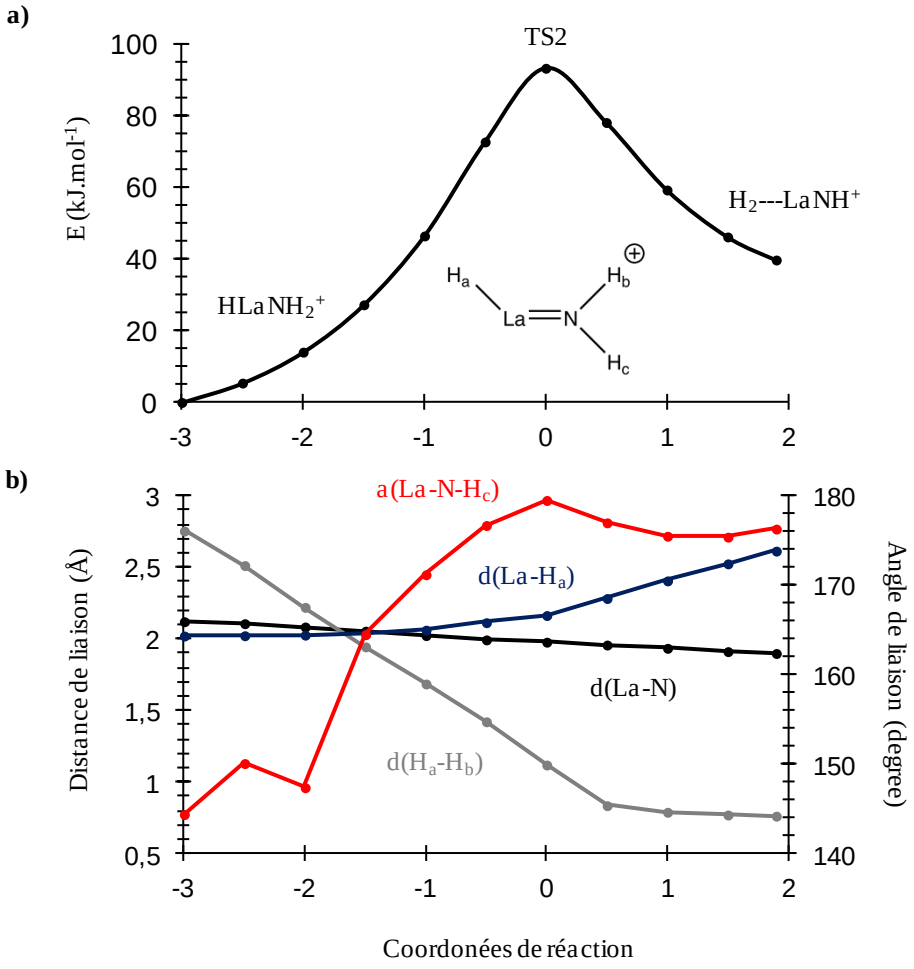


Figure 5.12 – Energie potentielle et paramètres géométriques le long de l'IRC $HLaNH_2^+$ → TS2 → $LaNH^+ + H_2$ où toutes les espèces sont bas spin (Niveau de calcul B3LYP/STUTf)

$LnNH^+$

Nos calculs indiquent que $LnNH^+$ est linéaire (Figure 5.11) avec une distance La-N de 1,88 Å et Gd-N de 1,83 Å. La géométrie linéaire de $LnNH^+$ suggère une hybridation sp de l'azote et donc une triple liaison Ln≡N pour les ions La^+ et Gd^+. Ceci a été confirmé par l'analyse de la structure électronique (Tableau 5.8 et Figure 5.11).

$SmNH^+$ et $EuNH^+$ sont également linéaires avec une distance de liaison Ln-N de 2,16 Å. Elle est nettement plus grande que la distance de liaison Gd-N (1,83 Å) dans $GdNH^+$. Ceci illustre une liaison plus faible entre Sm^+/Eu^+ et NH.

5.3.3 Constantes de vitesse de la réaction de Ln^+ avec NH_3

Les constantes cinétiques de la suite de réactions (5.17), obtenues par la théorie RRKM à partir des énergies et des fréquences B3LYP, sont présentées sur la Figure 5.13.a pour le lanthane (S = 1) et sur la Figure 5.13.b pour l'europium (S = 9), en fonction de l'énergie apportée au système.

$$LaNH_3^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HLaNH_2^+ \xrightarrow{k_2} LaNH^+ + H_2 \qquad (5.17)$$

La constante cinétique de formation de $HLaNH_2^+$ (k_1) est très supérieure (de 2 à 3 ordres de grandeur) à la constante cinétique de la réaction inverse (k_{-1}) : la formation de $HLaNH_2^+$ est favorable et très rapide. La réaction inverse, reformant $LaNH_3^+$ ne se réalise pratiquement pas. Pour une énergie inférieure à 600 kJ.mol^{-1}, la constante cinétique k_2, conduisant à la formation de l'espèce finale $LaNH^+$, est également supérieure à k_{-1} indiquant que $HLaNH_2^+$ se dissocie bien en $LaNH^+$.

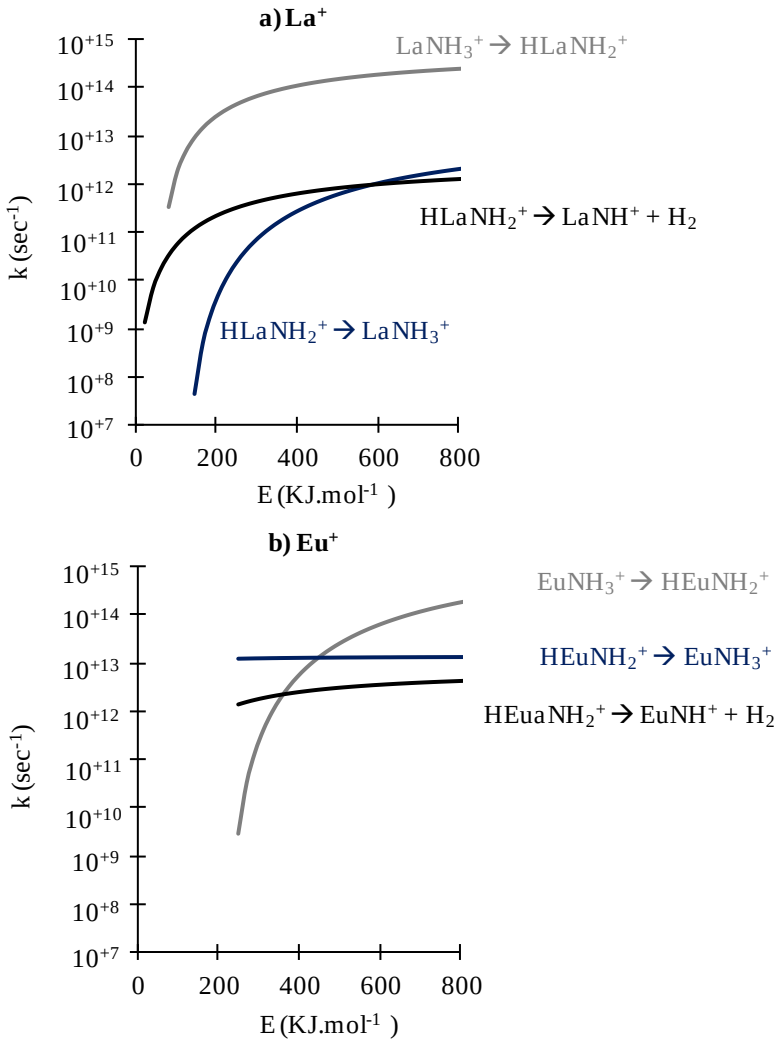


Figure 5.13 – Constantes de vitesse de la suite de réactions (5.17), calculées en utilisant le formalisme RRKM, pour les ions La^+ (a) et Eu^+ (b)

Inversement, la constante cinétique k_1 de l'europium est plus faible que k_{-1} jusqu'à une énergie de 450 kJ.mol^{-1}. La constante cinétique k_1(Eu) est également plus faible que k_1(La), et inversement k_{-1}(Eu) est supérieure à k_{-1}(La). Les constantes cinétiques k_2(Eu) et k_2(La) sont du même ordre de grandeur. On retrouve que la formation de $HEuNH_2^+$ n'est pas favorisée cinétiquement et que la première étape est ainsi limitante pour l'ion Eu^+.

Le calcul de constantes cinétiques par la théorie RRKM confirme les observations faites sur les profils d'énergie potentielle. L'étape clef de la réactivité correspond à la formation de $HLnNH_2^+$, favorable dans le cas de l'ion La^+ et limitante pour l'ion Eu^+.

Les calculs thermodynamiques et quantiques sont cohérents avec les résultats de spectrométrie de masse, montrant que les ions La^+ et Gd^+ réagissent fortement pour former $Ln{\equiv}NH^+$. L'étape limitante de la réactivité des ions Eu^+ et Sm^+ est la formation de $HLnNH_2^+$ bas spin, où la double liaison Ln=N est formée avec deux orbitales d du lanthanide (c.f. § 5.4), expliquant bien la corrélation publiée avec l'énergie de promotion électronique.[4]

5.3.4 Complexes $LaNH(NH_3)_n^+$, n = 1 à 6

Des complexes $LnNH(NH_3)_n^+$ sont observés expérimentalement (§ 4.4.4.2). Les géométries de $LaNH(NH_3)_n^+$ ont été optimisées pour n = 0 à 6 (Figure 5.14).

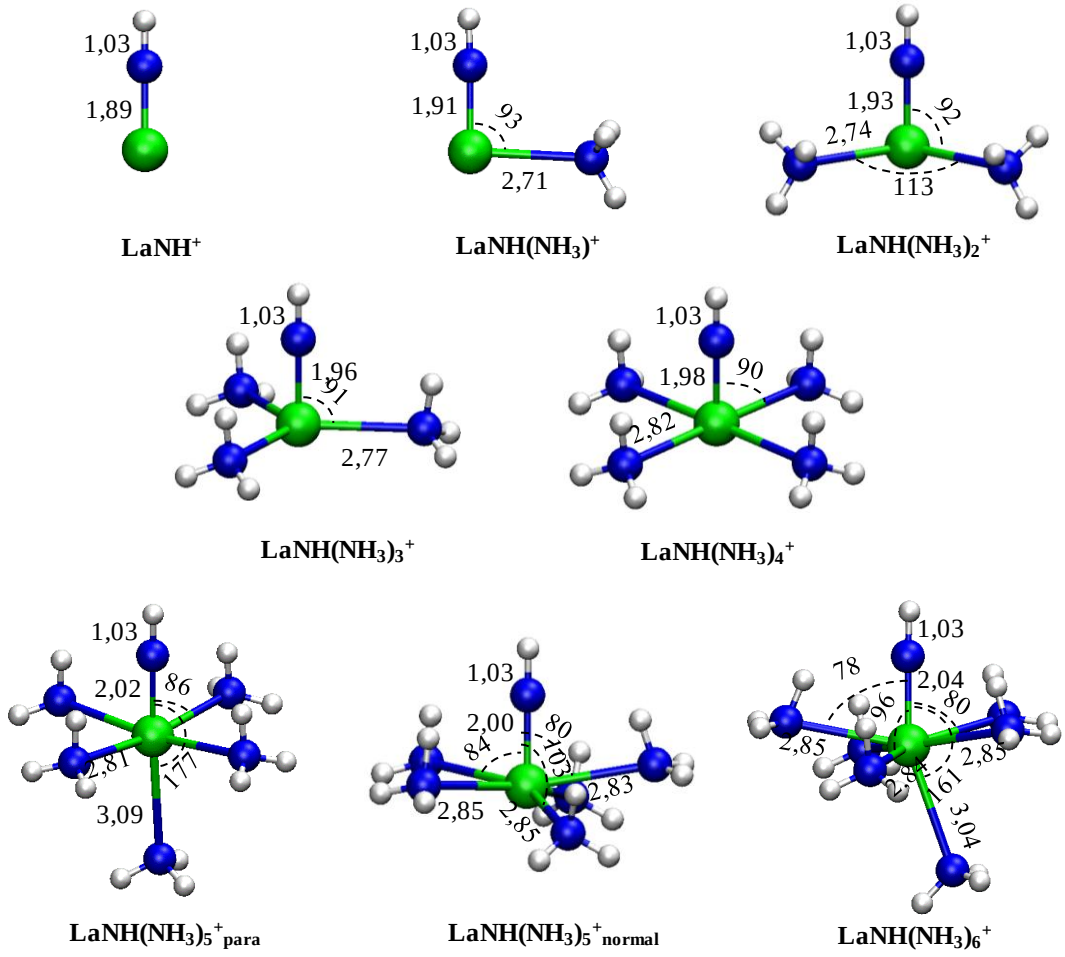


Figure 5.14 – Structures optimisées de $LaNH(NH_3)_n^+$
Niveau de calcul B3LYP/STUTf. Les longueurs de liaisons sont en Å et les angles en degrés

La longueur de la triple liaison La≡NH augmente avec n, le nombre de ligands NH_3 dans le complexe : de 1,89 Å (n = 0) à 2,04 Å (n = 6). Néanmoins, pour toutes les complexes, la triple liaison La≡NH est plus courte que les distances La-NH_3, ces dernières sont comprises entre 2,71 Å et 2,85 Å. Le fait que la distance La≡NH reste plus courte, reflète que la triple liaison n'est pas complètement déstabilisée par l'addition de NH_3, en effet l'analyse de population NBO trouve toujours la triple liaison La≡NH (2 π et 1 σ) dans tous les complexes $LaNH(NH_3)_n^+$ ($0 \leq n \leq 6$). Elle correspond aux deux orbitales dégénérées HOMO (liaisons π) et à l'HOMO-3 (liaison σ) dans $LaNH(NH_3)^+$ (Figure 5.15). En fait, la liaison σ La-N (HOMO-3) participe également légèrement à la liaison N-H (HOMO-6), et inversement.

La liaison La-NH_3 (HOMO-2) est stabilisée de 0,5 eV lorsque NH_3 est dans le plan normal à H-N≡La, par rapport à la géométrie linéaire de symétrie C_{3v}.

La rotation de NH_3 autour de la liaison La-NH_3 est très facile (elle requiert moins de 1 $kJ.mol^{-1}$) dans $LaNH(NH_3)^+$.

L'angle HN-La-NH_3 est d'environ 90° pour les géométries stables lorsque $1 \leq n \leq 5$ (93 à 80°) ; la position para étant vacante. Ceci est dû au caractère anti-liant de la position para, comme en témoigne l'HOMO-2, liante dans le plan normal (Figure 5.16) : La≡N-H définit un plan normal pour la coordination des ligands NH_3. L'isomère linéaire ($HN\text{-}La\text{-}NH_3^+$) de symétrie C_{3v} est un état de transition avec une énergie électronique supérieure de 40 $kJ.mol^{-1}$ (à la géométrie stable).

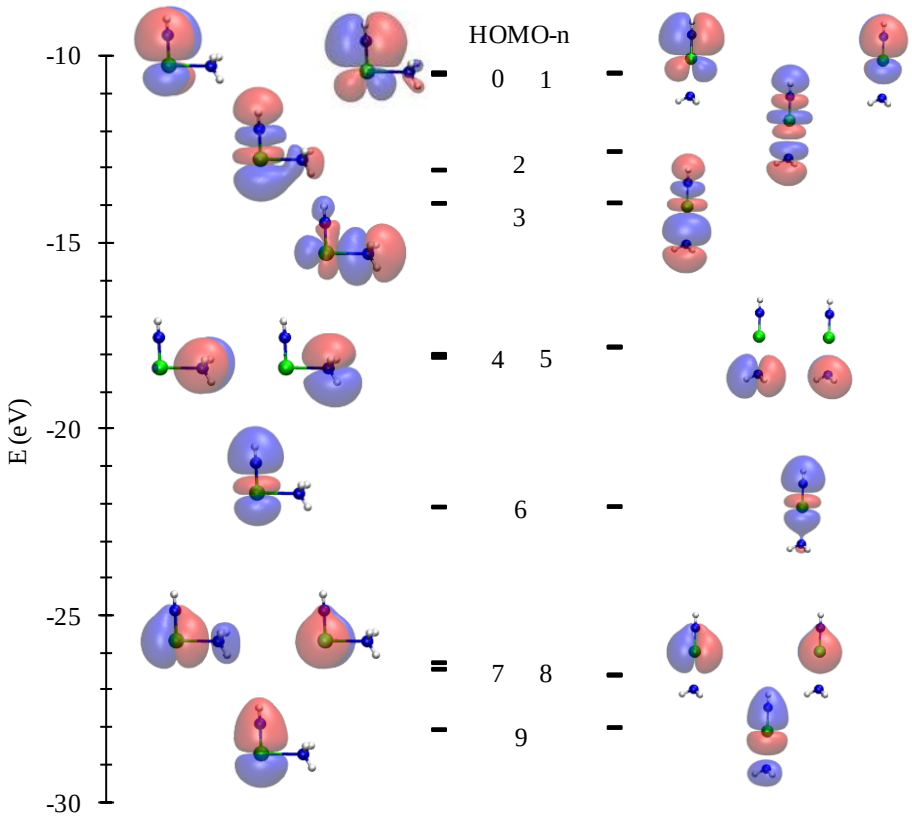


Figure 5.15 – Orbitales moléculaires de $LaNH(NH_3)^+$ pour la géométrie stable (à gauche) et C_{3v} (à droite). Valeur d'isosurface fixée à 0,01 u.a., niveau de calcul B3LYP/STUTf

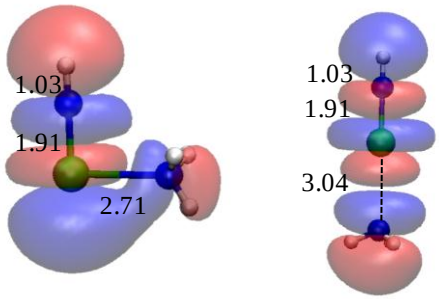


Figure 5.16 – HOMO-2 de $LaNH(NH_3)^+$ pour la géométrie stable (gauche) et C_{3v} (droite)
La valeur d'isosurface a été fixée à 0,01 u.a., niveau de calcul B3LYP/STUTf.
Les distances de liaisons sont en Å et les angles en degrés

L'angle H_3N-La-NH_3 est de 113° dans $LaNH(NH_3)_2^+$ (Figure 5.14). La différence d'énergie entre la géométrie d'équilibre (H_3N-La-NH_3 à 113°) et la géométrie linéaire (H_3N-La-NH_3 à 180°) est de seulement 7 $kJ.mol^{-1}$.

$LaNH(NH_3)_3^+$ et $LaNH(NH_3)_4^+$ sont respectivement de symétries C_{3v} et C_{4v} (Figure 5.14).

$LaNH(NH_3)_5^+$ avec 5 ligands NH_3 dans le plan normal (Figure 5.14 $LaNH(NH_3)_5^+{}_{normal}$) est plus stable de seulement 8 $kJ.mol^{-1}$ par rapport à l'isomère avec 4 ligands NH_3 dans le plan normal et le cinquième en position para (Figure 5.14 $LaNH(NH_3)_5^+{}_{para}$). Jusqu'à l'addition de cinq NH_3, aucun n'est en position para dans la géométrie la plus stable comme le confirme l'analyse des orbitales HOMO-2 (Figure 5.17).

L'addition d'un sixième ligand NH_3 se fait, par contre, en position para, visiblement à cause de l'encombrement stérique dans le plan normal. La position para est toujours faiblement liante, comme le confirme l'analyse de l'orbitale HOMO-2 (Figure 5.17) et la distance La-$NH_{3\text{-para}}$ car elle est plus longue que la distance La-$NH_{3\text{-normal}}$ de 0,2 Å (Figure 5.14).

n	$\Delta rEel_{,n}$	ΔrE_n	$\Delta rG_n°$	$-lgK°_n=lgPNH_{3,n}$	$-lgK_n^{cel}$	ΔrG_n^{cel}
1	-152	-143	-116	-20	-15	-88
2	-138	-130	-107	-19	-14	-78
3	-125	-118	-75	-13	-8	-47
4	-102	-95	-60	-10	-5	-31
5	-77	-69	-38	-7	-2	-10
6	-68	-62	-20	-3	+2	+9

Tableau 5.10 – Energie (en $kJ.mol^{-1}$) de la réaction $LnNH(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow LnNH(NH_3)_n^+$ en phase gazeuse calculée

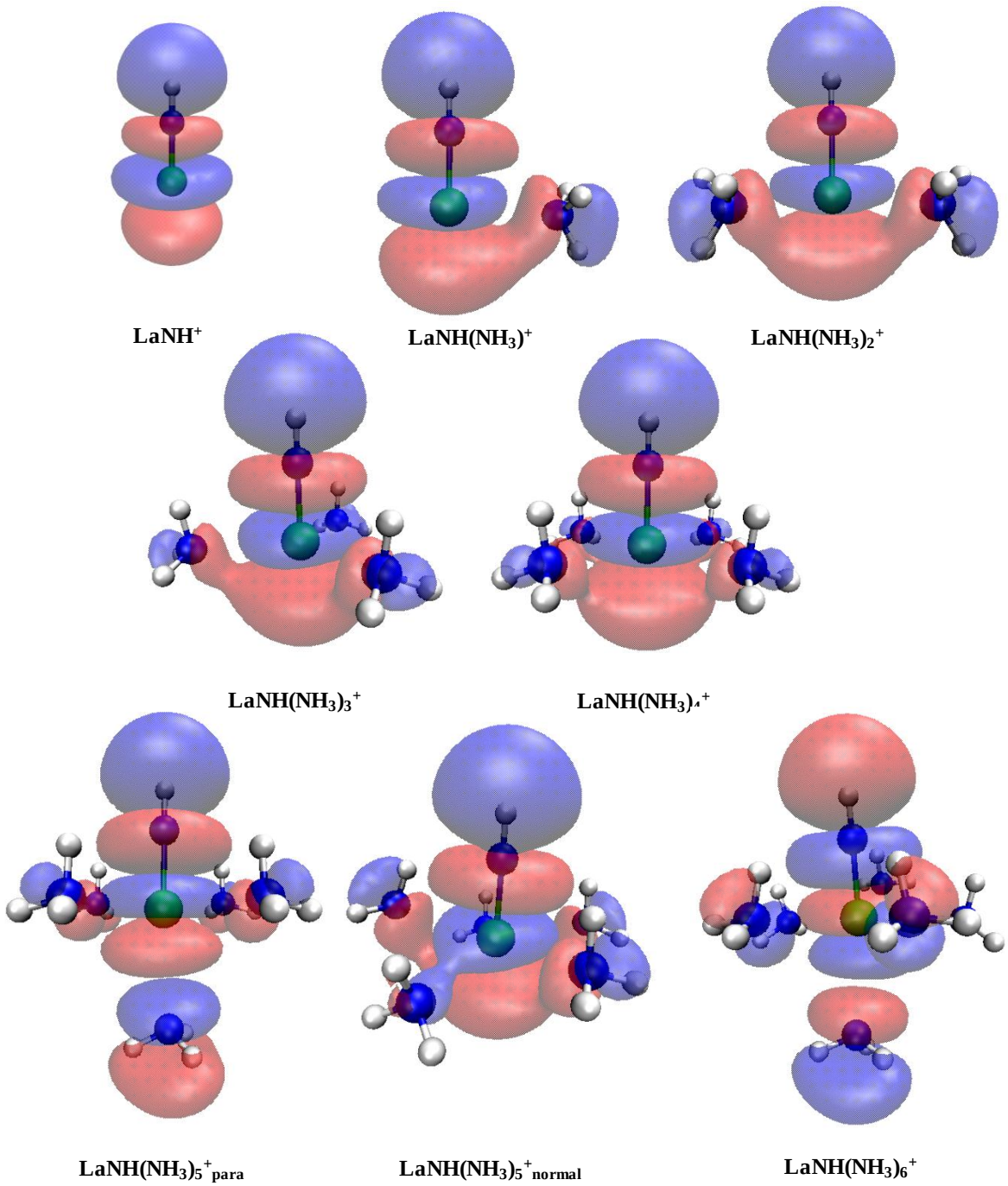


Figure 5.17 - HOMO-2 de $LaNH(NH_3)_n^+$, $0 \leq n \leq 6$
(La valeur d'isosurface a été fixée à 0,01 u.a., niveau de calcul B3LYP/STUTf

Le Tableau 5.10 représente l'énergie (en $kJ.mol^{-1}$) de la réaction $LnNH(NH_3)_{n-1}^+ + NH_3 \rightarrow LnNH(NH_3)_n^+$ en phase gazeuse calculée au niveau MP2/STUTg2 pour l'énergie électronique ($\Delta_r E_{el,n}$) et au niveau B3LYP/STUTf pour l'optimisation de géométrie et les corrections thermiques à 25°C. La ZPE est inclut dans $\Delta_r E_n$. $\Delta_r G_n = -RT.\ln(K°_n)$ pour un état de référence de 1 atm. $1/K°_n = P_{NH_3,n}$ est la pression partielle de NH_3 au point de demi-réaction pour la formation de $LaNH(NH_3)_n^+$. $1/K_n^{cell} = P_{NH_3,n}/P_{cel}$, $P_{cel} = 10^{-5}$ atm est la pression de NH_3 dans la cellule de collision-réaction. $\Delta_r G_n^{cel} = -RT \ln P^{cel}$ est l'enthalpie libre relative à l'état de référence de P^{cel} atm et K_n^{cell} la constante d'équilibre correspondante.

L'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G_n$ (équation (5.11)), a été calculée à partir des énergies *ab initio* et interprétée comme K_n, la constante d'équilibre correspondante, traduite comme $P_{NH_3,n}$, la pression partielle de NH_3 au point de demi-réaction pour ajouter un $n^{ième}$ molécule de NH_3 à $LaNH(NH_3)_{n-1}^+$ (voir le § 5.2.4). $P_{NH_3,n}$ est inférieur à $P_{NH_3,cell} = 10^{-5}$ atm (Tableau 5.10) pour n = 1 à 5, signifiant que $P_{NH_3,n}$, la pression de NH_3 dans la cellule de collision/réaction est suffisante pour former $LaNH(NH_3)_{n-1}^+$ jusqu'à n = 5 ; alors que $P_{NH_3,6} > 10^{-5}$ atm indique que la pression dans la cellule de collision-réaction est trop faible pour permettre l'addition d'un sixième molécule de NH_3 sur $LaNH(NH_3)_5^+$. Ceci est en accord avec nos observations expérimentales (Notre spectromètre de masse ne permet l'observation du composé $LaNH(NH_3)_6^+$, à cause de sa limitation en masse) et celles de Koyanagi *et al.*[4] (dont le spectromètre va assez loin en masse pour l'observation éventuelle de $LaNH(NH_3)_6^+$).

L'interprétation thermodynamique de nos calculs quantiques, l'analyse des orbitales et les optimisations de géométries sont en accord avec les résultats obtenues par ICP-MS montrant l'addition de cinq ligands NH_3 au plus, sur $LaNH^+$.[4] Les calculs quantiques indiquent que la coordination se fait exclusivement dans le plan normal de $LaNH^+$, ce qui explique le nombre de coordination maximal relativement faible, de La dans dans le complexe limite $LaNH(NH_3)_5^+$.

5.3.5 Conclusion sur les profils d'énergie potentielle de $Ln^+ + NH_3$

Deux types de réactivité ont été observés par ICP-MS dans la série des lanthanides :

- La^+ et Gd^+ ont une très grande réactivité formant principalement $LnNH^+$ par élimination de H_2. C'est souvent appelée dans la littérature, activation de l'ammoniac par un cation métallique (ici Ln^+), ou encore insertion du cation métallique dans une liaison covalente (ici la liaison N-H de NH_3). [4, 181, 182, 189] Jusqu'à cinq additions de NH_3 sont observées sur $LnNH^+$ donnant $LnNH(NH_3)_n^+$ (n = 1 à 5).
- Inversement Eu^+ et Sm^+ réagissent pas ou peu et ne forment pas $LnNH^+$.

L'ion Ln^+, réducteur (puisque le degré d'oxydation habituel de Ln est +3), réduit NH_3 pour produire H_2 ; inversement le réducteur Ln^+ est lui-même oxydé dans $LnNH^+$, où on peut, en effet, attribuer aux atomes des degrés d'oxydation usuels (déterminés suivant leur position dans la classification périodique) : Ln(III), N(-III) et H(I)), ce qui finalement pourrait être une explication de la stabilité de $LnNH^+$ et ainsi du fait que ce soit un des produits finaux de la réaction de Ln^+ sur NH_3, d'autant plus que l'autre produit final est lui même une molécule bien stable (c'est H_2). Cette explication est insuffisante, car elle ne permet pas de comprendre pourquoi elle n'est valable que pour certains Ln^+ (La^+ et Gd^+) et pas pour d'autres (Sm^+ et Eu^+). Comme les produits finaux sont covalents, il était logique de chercher à étudier leur stabilité par calcul ab initio et DFT.

Une explication a été apportée sur cette différence de réactivité, basée sur des calculs quantiques (MP2/STUTg2 pour l'énergie, confirmés au niveau CCSD(T)/STUTg2, et

B3LYP/STUTf pour les optimisations de géométries et corrections thermiques) pour les réactifs, espèces intermédiaires, états de transitions et produits, et illustrée par les profils d'énergie potentielle (Figure 5.10 et Figure 5.11). Cette étude théorique rend bien compte que $LnNH^+$ est plus stable pour les ions La^+ et Gd^+ que pour les ions Eu^+ et Sm^+ : les distances La-N (1,88 Å) et Gd-N (1,83 Å) sont plus courtes que les distances Eu-N (2,16 Å) et Sm-N (2,16 Å). Les liaisons La≡N et Gd≡N sont triples dans $Ln{\equiv}NH^+$, alors qu'elles ne sont que doubles pour le samarium et l'europium. Ceci est confirmé par une force de liaison plus grande pour La-NH^+ et Gd-NH^+, comme le reflète les fréquences de vibration harmonique des liaisons σ La-N et Gd-N.

Le chemin de réaction débute par la formation de $LnNH_3^+$ pour les quatre mono-cations Ln^+. Dans la seconde étape, l'espèce $HLnNH_2^+$ est formée par migration d'un H de l'azote vers le lanthanide. C'est l'étape limitant la réactivité des ions Ln^+ qui ne forment pas $LnNH^+$. Deux électrons non-f sont, en effet, nécessaires pour former une nouvelle liaison covalente Ln=N dans $H\text{-}Ln{=}NH_2^+$; or l'énergie pour atteindre une telle configuration électronique est trop élevée pour certains Ln^+, tels par exemple Sm^+ (260 $kJ.mol^{-1}$) et Eu^+ (388 $kJ.mol^{-1}$). Cette énergie de promotion électronique est faible pour La^+ (19 $kJ.mol^{-1}$), elle correspond à l'excitation de sa configuration électronique fondamentale ($4f^0\ 5d^2\ 6s^0$) à la configuration réactive ($4f^0\ 5d^1\ 6s^1$). L'énergie reçue lors de la formation de $LaNH_3^+$ à partir de La^+ et NH_3, est suffisante pour permettre l'activation électronique en question. L'ion Gd^+ est déjà dans la configuration réactive ($4f^7\ 5d^1\ 6s^1$) qui est sa configuration électronique fondamentale (autrement dit son énergie de promotion électronique est nulle). La dernière étape (exclusivement pour les ions La^+ et Gd^+) correspond au départ de H_2 à partir de $HLnNH_2^+$ pour former $LnNH^+$.

Les calculs thermodynamiques de l'addition de NH_3 sur $LaNH^+$ sont cohérents avec les résultats d'ICP-MS publiés montrant l'addition d'au maximum cinq ligands NH_3.[4] C'est une validation des calculs quantiques (sur lesquels repose l'interprétation thermodynamique) qui permettent aussi de proposer une explication au nombre de coordination relativement bas de La dans le complexe limite : $LaNH^+$ est linéaire, sa complexation (par NH_3) a lieu préférentiellement dans le plan normal, car la position para est anti-liante, ce qui vient de la structure électronique de $LaNH^+$ où La s'apparente à un élément d comme nous le verrons au paragraphe suivant.

5.4 Réactivité et structure électronique

Dans les paragraphes suivants, une étude théorique par la méthode de calcul DFT (B3LYP) est reportée pour la structure électronique de $LnNH^+$ pour les ions La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+. L'influence de la structure électronique du mono-cation Ln^+ le long du chemin de réaction sera également étudiée.

5.4.1 Structure électronique de $LnNH^+$

5.4.1.1 Structure électronique de $LaNH^+$ et $GdNH^+$

Géométrie et configuration électronique de $LaNH^+$ et $GdNH^+$

Nos calculs indiquent que $LaNH^+$ et $GdNH^+$ sont linéaires avec une longueur de liaison La≡N et Gd≡N respectivement de 1,88 et 1,83 Å (Figure 5.11 et Tableau 5.11). La géométrie linéaire de Ln≡N-H^+ est caractéristique de l'hybridation sp pour N et ainsi de la triple liaison, ou plus exactement du motif de structure de Lewis ≡N-. Ceci est confirmé par l'analyse de la structure électronique, spécialement l'analyse de population NBO5.9 (Tableau 5.8) qui donne une interprétation qualitative, essentiellement une structure de Lewis construite à partir d'atomes seuls (paires libres) ou de paires d'atomes (liaisons).

NBO5.9 trouve la structure de Lewis Ln≡N-H^+, principalement formée de quatre liaisons covalentes (Figure 5.18, Tableau 5.8 et Tableau 5.11) :

- une liaison σ N(2s $2p_z$)-H(1s)
- et une triple liaison Ln≡N comprenant
  - une liaison σ Ln($5d_{z^2}$ pour La et 6s $5d_{z^2}$ pour Gd)-N(2s $2p_z$)
  - et deux liaisons π Ln($5d_{xz}$/$5d_{yz}$)-N($2p_x$/$2p_y$).

En accord avec la règle de l'octet, le nombre maximum de liaisons covalentes possible est ici satisfait par l'interprétation de Lewis, puisque le fragment NH ne peut former que trois liaisons covalentes, correspondant à l'hybridation sp. Toutefois, (l'analyse de perturbation au second ordre de) NBO5.9 trouve des stabilisations non négligeables (de la structure de Lewis proposée) qu'on peut interpréter comme une délocalisation σ.

La même interprétation peut être donnée par les orbitales moléculaires (OM) produites par le calcul de DFT/B3LYP de Gaussian03 pour les deux liaisons π, alors que la délocalisation change les OM de valence correspondant aux liaisons σ, par rapport aux NBO correspondantes. L'OM produit par calcul DFT/B3LYP de la liaison σ N-H comporte ainsi, une contribution d'orbitales (principalement $5d_{z^2}$) du lanthane ou du gadolinium. De même, l'OM produit par calcul DFT/B3LYP de la liaison σ Ln-N est délocalisée sur les 3 atomes. L'énergie des deux OM (dégénérées) produit par calcul DFT/B3LYP correspondant aux liaisons π est pratiquement identique à celle des NBO, alors que ce n'est pas le cas pour les OM des liaisons σ. Les OM de liaison σ sont plus basses en énergie que les celle correspondant aux liaisons π (Tableau 5.12), qui sont les plus hautes orbitales occupées (HOMO). Une orbitale, correspondant à une liaison σ, est ici trouvée d'autant plus haute en énergie qu'elle contient de plans nodaux (Figure 5.18 et Figure 5.19 et Tableau 5.12).

Les cations 4f en question (La^+ et Gd^+) ont ici une chimie analogue à des éléments d : ils forment des liaisons covalentes avec un caractère prédominant d. La participation des orbitales 4f du lanthanide ($4f_{z(5z^2-3r^2)}$ pour la liaison σ Ln-N et $4f_{x(5z^2-3r^2)}$ et $4f_{y(5z^2-r^2)}$ pour les liaisons π) est modérée : 16% pour le lanthane et 8% pour le gadolinium. La contribution des orbitales 4f du gadolinium est clairement représentée dans l'analyse de la structure

électronique (Tableau 5.12). De même, une petite contribution des orbitales $2p_{x/y/z}$ est observée dans les orbitales localisés sur le gadolinium $4f_{x(5z^2-3r^2)}$, $4f_{y(5z^2-r^2)}$ et $4f_{z(5z^2-3r^2)}$ (Figure 5.18). Ces orbitales atomiques possèdent des symétries identiques permettant leur recouvrement et ainsi une contribution à la formation de liaisons covalentes.

M^+	Configuration électronique	PE[172]	d(M-N)	Charge M	Fréquence de vibration σ(M-N)
Gd^+	$4f^7\ 5d^1\ 6s^1$	0	1,83	1,92	850
La^+	$5d^2$	19 ± 13	1,88	1,98	838
Sm^+	$4f^6\ 6s^1$	260 ± 24	2,16	1,83	573
Eu^+	$4f^7\ 6s^1$	388 ± 21	2,16	1,83	574
Np^+	$5f^4\ 6d^1\ 7s^1$	0	1,88	1,93	862
Cm^+	$4f^7\ 7s^2$	48	1,87	1,94	864
Am^+	$5f^7\ 7s^1$	245	2,16	1,70	574

Tableau 5.11 – Résultats de calculs B3LYP/STUTf pour $LnNH^+$ et $AnNH^+$ et énergie de promotion électronique (PE) en $kJ.mol^{-1}$ pour M^+, longueur de la liaison M-N (en Å), charge NBO5.9 de M et fréquence de vibration harmonique de la liaison σ M-N

Les orbitales moléculaires de $LaNH^+$ et $GdNH^+$

a)OM		NBO			
Energie	Symétrie	Liaison	La	N	H
-23,0	A1	σ N-H		$2s\ 2p_z$	1s
-20.4	A1	σ Ln-N	$5d_{z^2}\ 4f_{z(5z^2-3r^2)}$	$2s\ 2p_z$	
-11,5	E1	π Ln-N	$5d_{xz}\ 4f_{x(5z^2-3r^2)}$	$2p_x$	
-11,5	E1	π Ln-N	$5d_{yz}\ 4f_{y(5z^2-r^2)}$	$2p_y$	

b)OM		NBO			
Energie	Symétrie	Liaison	Gd	N	H
-23,4/-24,0	A1	σ N-H		$2s\ 2p_z$	1s
-21,7/-20,0	A1	σ Ln-N	$6s\ 5d_{z^2}\ 4f_{z(5z^2-3r^2)}$	$2s\ 2p_z$	
-12,0/-12,0	E1	π Ln-N	$5d_{xz}\ 4f_{x(5z^2-3r^2)}$	$2p_x$	
-12,0/-12,0	E1	π Ln-N	$5d_{yz}\ 4f_{y(5z^2-r^2)}$	$2p_y$	

Tableau 5.12 –Orbitales moléculaires et naturelles des liaisons dans $LaNH^+$ (S = 1) et $GdNH^+$ (S = 8). Niveau de calcul B3LYP/STUTf. Energies en eV

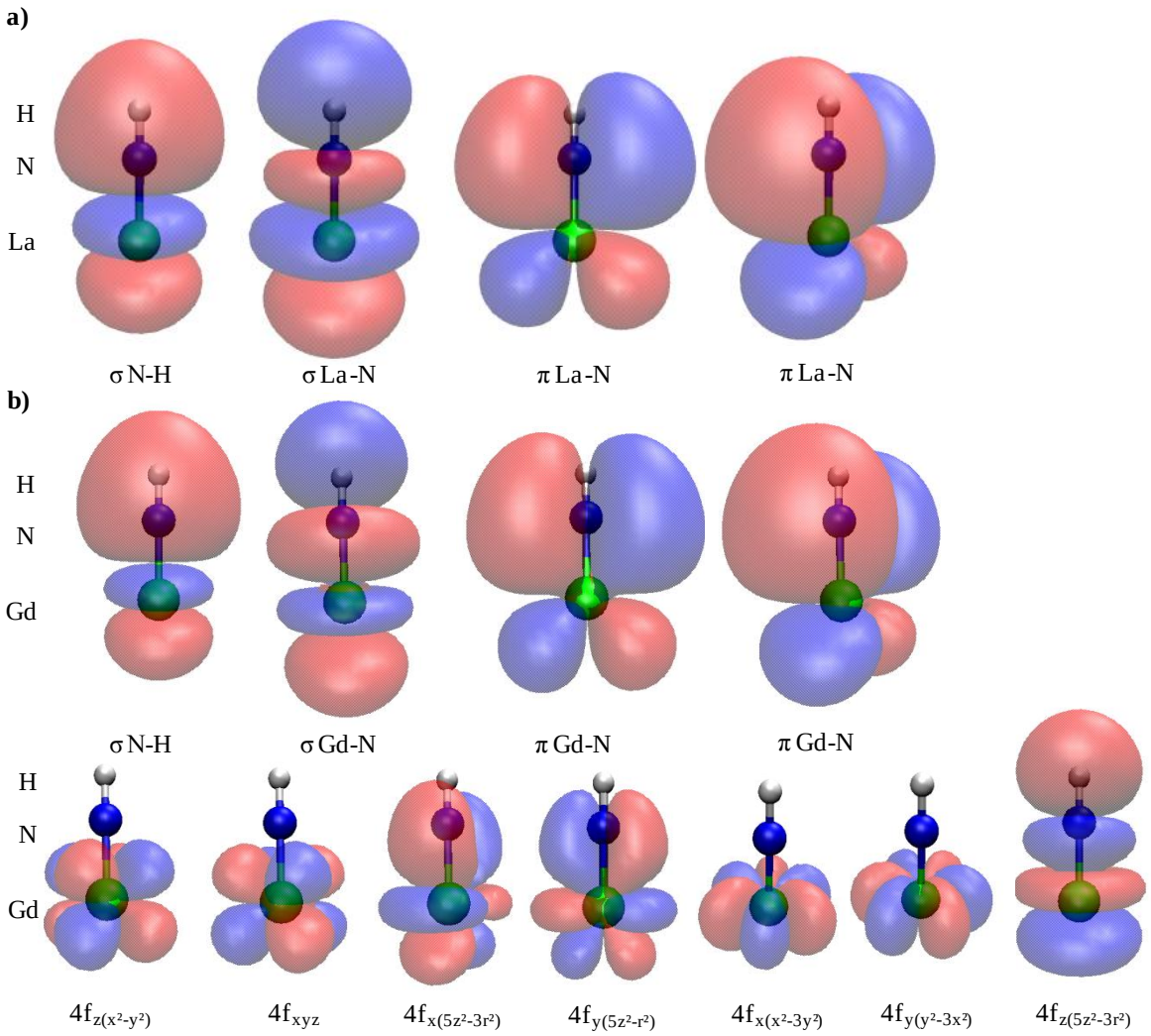


Figure 5.18 – Orbitales de valences de $LaNH^+$ (a) et de $GdNH^+$ (b).
Valeur d'isosurface fixée à 0,01 u.a. niveau de calcul B3LYP/STUTf

Ainsi, NBO5.9 réarrange les deux OM des liaisons σ en deux NBO σ qui sont chacune localisées sur une seule liaison : les liaisons Ln-N et N-H respectivement (Tableau 5.12). La délocalisation ne modifie pratiquement pas l'énergie de l'OM correspondant à la liaison σ N-H, comparée à la NBO correspondante (Figure 5.19), même si la forme de l'OM change : dans la NBO, le lobe présent sur le lanthane disparait et celui sur la liaison σ La-N devient plus petit. La délocalisation déstabilise l'OM de la liaison σ Ln-N d'environ 7 eV (Figure 5.19). La forme de l'orbitale donnée par Gaussian change néanmoins peu. La délocalisation des OM des liaisons σ est confirmée dans l'analyse de perturbations au second ordre de NBO5.9 : une stabilisation de 84 kJ.mol^1 (0,9eV) est calculée. L'ordre et le nombre de plans nodaux des NBO σ sont les mêmes que pour les OM correspondantes. On reconnait qualitativement dans ces orbitales, les formes de notamment la p_z de l'azote et la d_{z^2} du lanthane et leurs plans nodaux.

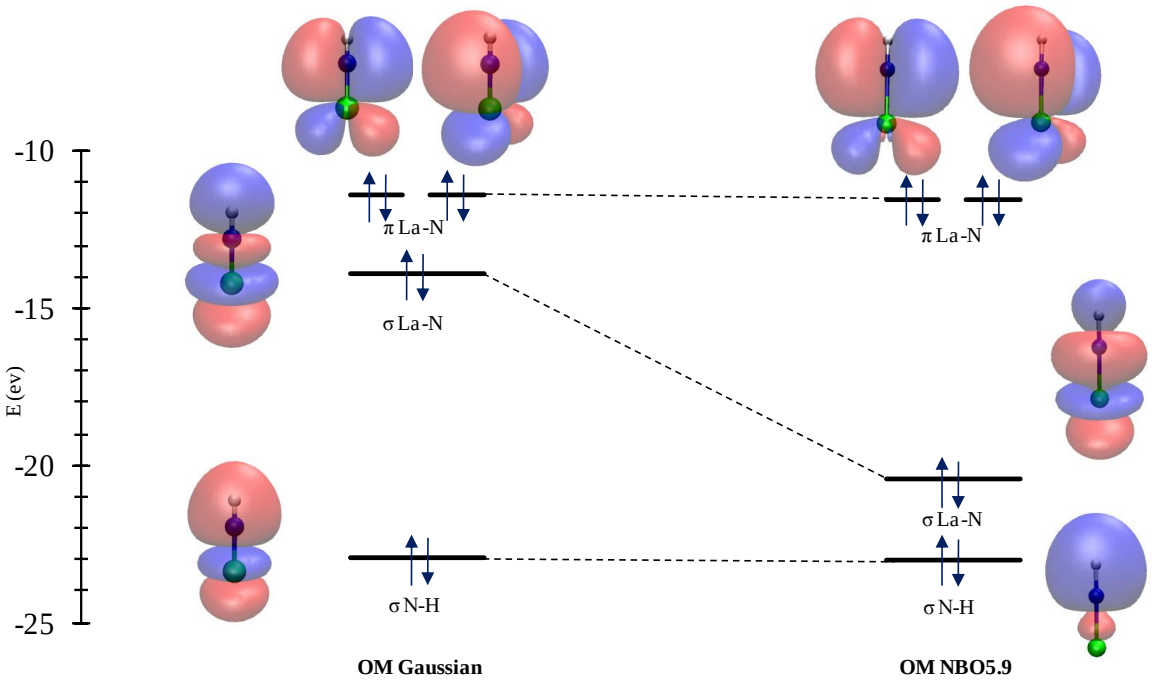


Figure 5.19 – Diagramme d'orbitales moléculaires de $LaNH^+$ calculé au niveau B3LYP par le logiciel de chimie quantique Gaussian et le logiciel de post traitement NBO5.9

De plus, NBO5.9 calcule une stabilisation de 263 $kJ.mol^{-1}$ (2,7 eV) pour la participation de l'orbitale $5p_z$ du lanthane à l'établissement des liaisons. Cet effet est appelé « trou 5p »[138] similaire au « trou 6p »[139] connu pour l'uranyle. La forme de l'orbitale $5p_z$ de « pseudo cœur » suggère en effet qu'elle contribue à la liaison σ métal-ligand (Figure 5.20). Le recouvrement entre les orbitales $5p_z$ du lanthane et 2s de l'azote n'est pas négligeable. La dégénérescence entre orbitales 5p est levée dans les OM du complexe $LaNH^+$. Les orbitales $5p_x$ et $5p_y$ restent dégénérées avec une énergie de -27,43 eV alors que la $5p_z$ est stabilisée de 1,77 eV (son énergie est -29,20 eV). Ceci confirme la nécessité d'utiliser un pseudo-potentiel petit cœur pour les éléments f, notamment lorsque des liaisons covalentes se forment.

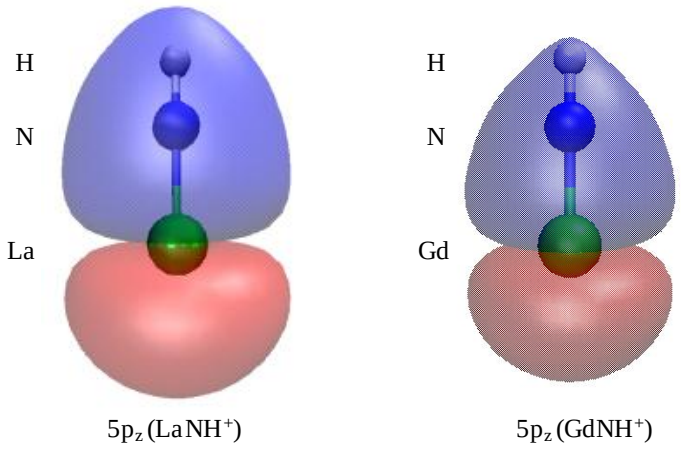


Figure 5.20 – Orbitale de « pseudo cœur » $5p_z$ de $LaNH^+$ et $GdNH^+$ montrant le recouvrement entre les orbitales $5p_z$ du lanthane et du gadolinium et 2s de l'azote, correspondant au « trou 5p »

Les charges atomiques

Les charges atomiques NBO5.9 du lanthane (1,97 électron) dans $LaNH^+$ et du gadolinium (1,92 électron) dans $GdNH^+$ sont comparables (Tableau 5.11). Ces charges traduisent bien le transfert de presque un électron du réactif Ln^+ vers N dans le produit $LnNH^+$, correspondant à la formation de liaisons covalentes. Cette augmentation de la charge atomique de Ln peut aussi s'interpréter comme l'oxydation de Ln^+. Cette interprétation permet de confirmer le fait que Ln^+ est oxydé au cours de la réaction ou, ce qui est équivalent, son rôle réducteur.

Les densités électroniques de $LaNH^+$ et $GdNH^+$

La Figure 5.21 illustre les surfaces d'isodensité électronique pour $LaNH^+$, $GdNH^+$ et NH^-, où NH^- a la même géométrie que dans $LnNH^+$: le lanthanide a été substitué par une charge ponctuelle de +2 électrons, correspondant approximativement à la charge atomique du lanthanide dans $LnNH^+$. NH^{2-}, qui a une structure électronique (couche fermée) analogue à celle de $LnNH^+$, a une surface d'iso-densité électronique similaire. Un nuage électronique est observé entre l'azote et l'hydrogène indiquant la liaison covalente N-H dans NH^-, et un nuage électronique est également observé à l'opposé de l'hydrogène sur l'azote, correspondant aux paires libres disponibles pour former des liaisons. $LaNH^+$ et $GdNH^+$ possèdent des iso-surfaces de densité électronique similaire : deux nuages électroniques sont connectés respectivement centrés sur NH et La/Gd. Le nuage électronique de N-H est pratiquement identique pour NH^- et $LnNH^+$, confirmant la liaison N-H. Un nuage électronique sphérique est observée autour de La/Gd mais avec une expansion vers l'azote permettant la connexion avec le nuage électronique de NH, et inversement. Ces expansions reflètent un transfert d'électrons de NH vers La^+/Gd^+, correspondant à la création de liaisons covalentes La-N et Gd-N, qui ne sont pas observées pour Eu ni pour Sm.

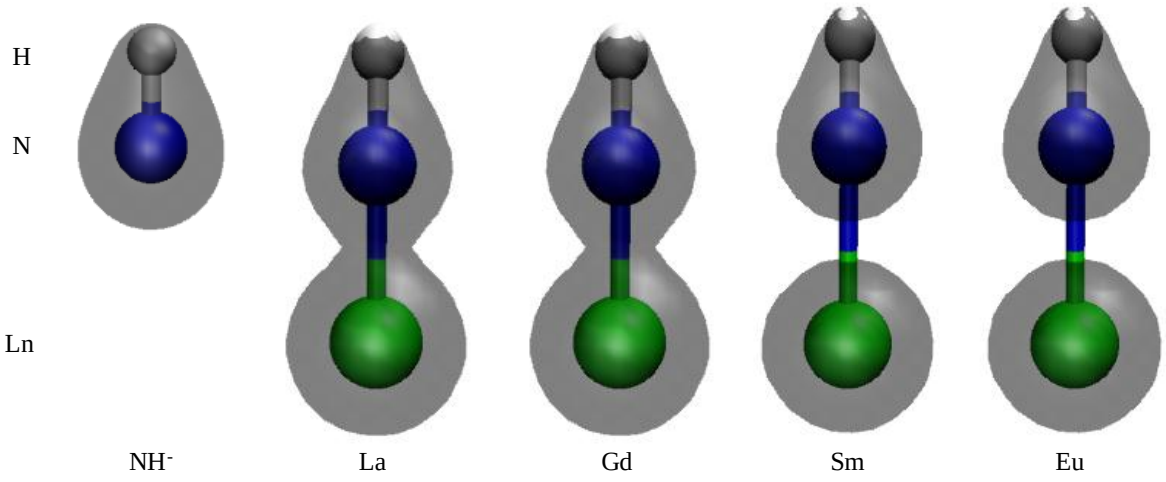


Figure 5.21 – Densités électroniques de NH^- et $LnNH^+$.
Valeur d'isosurface fixée à 0,15, niveau de calcul B3LYP/STUTf

Les triples liaisons La≡NH$^+$ et Gd≡NH$^+$

La triple liaison de La≡NH$^+$, implique trois paires d'électrons de valence décrites par trois orbitales, construites avec trois orbitales de l'azote et trois orbitales du lanthane (essentiellement σ $5d_{z^2}$, π $5d_{xz}$ et π $5d_{yz}$), alors que le réactif La^+ n'a que deux électrons de valence, et comme il ne sont pas appariés, ils sont sur deux orbitales différentes (Figure 5.22) ; ainsi, les orbitales $5d_{z^2}$, $5d_{xz}$ et $5d_{yz}$ sont peuplées (ce qui les stabilise) à la suite de la formation des liaisons, correspondant à un appariement des électrons et donc une diminution de la multiplicité de spin dans le produit $LaNH^+$ comparé au réactif La^+. La triple liaison La≡N est ainsi faite de deux électrons de valence de La^+ et 4 électrons de valence de NH supposant que $LaNH^+$ est construit à partir des fragments La^+ et NH (Figure 5.22). Le même raisonnement qualitatif peut être fait pour Gd^+, où ses électrons supplémentaires (par rapport à La^+) sont sur des orbitales f qui participent peu à l'établissement des liaisons (Figure 5.23).

Influence des orbitales f

Pour vérifier l'influence des orbitales f, les fonctions f ont été supprimées de la base du lanthane, puis $LaNH^+$ a été réoptimisé au niveau de calcul B3LYP/STUT_no_f_no_g : NBO5.9 trouve toujours la structure de Lewis La≡N-H$^+$ avec une distance La-N plus grande de 0,1 Å et un complexe déstabilisé de 115 kJ.mol^{-1} (Tableau 5.5). Des calculs similaires à travers la série apparemment isoélectronique des cations actinides ThO_2, PaO_2^+ et UO_2^{2+}, ont montré que la suppression de fonctions f augmentait la distance Th≡O de 0,12 Å et déstabilisait le complexe de 376 kJ.mol^{-1} (soit 188 kJ.mol^{-1} par triple liaison Th≡O) alors que l'effet est plus importante pour Pa et U, ce qui a été invoqué pour confirmé que Th a un caractère plutôt d dans la série en question, le caractère f apparaissant à partir de Pa.[225] $OAnO^{(z-4)+}$ est linéaire pour An = Pa et U ; mais coudé pour Th ce qui est à rapprocher du caractère anti-liant trouvé en para de $LaNH^+$ également attribué au caractère d de la triple liaison La≡N au § 5.3.4. L'importance des orbitales f apparait ainsi plus faible sur la triple liaison La≡N que sur Th≡O, ce qui confirme que l'importance des orbitales f est modérée dans $LaNH^+$.

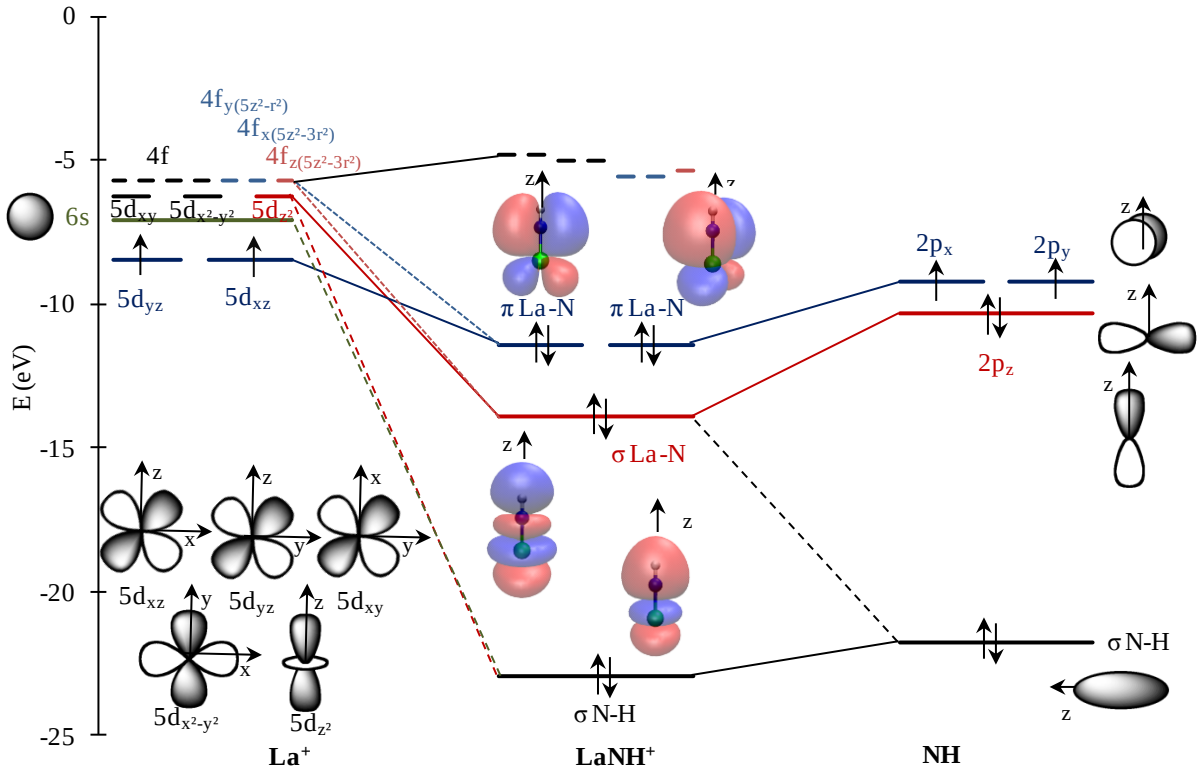


Figure 5.22 – Diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce $LaNH^+$ (S=1). Les traits pleins (—) et pointillés (---) représentent respectivement les contributions principales et secondaires

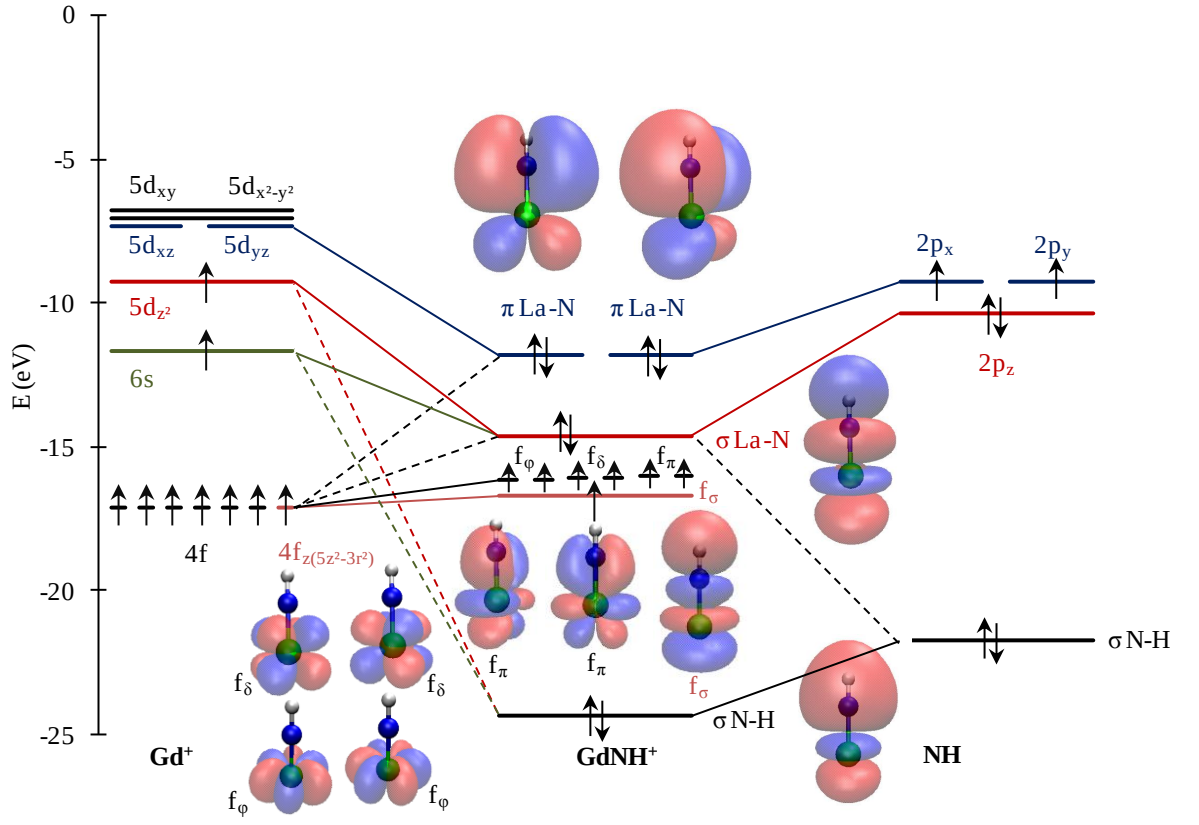


Figure 5.23 – Diagramme d'orbitales moléculaires de l'espèce $GdNH^+$ (S=8). Les traits pleins (—) et pointillés (---) représentent respectivement les contributions principales et secondaires

Base	d(La)	ΔE(La)
STUTno_f_no_g	1,98	-110
STUTf	1,88	-219
STUTg2	1,88	-225

Tableau 5.13 – Influence des fonctions f de la base, sur la triple liaison La≡NH^+ distance La-N dans $LaNH^+$ (d(La)) en Å calculé au niveau de calcul B3LYP énergie MP2 (ΔE(La)) en $kJ.mol^{-1}$ de la réaction $La^+ + NH_3 \rightarrow LaNH^+ + H_2$

5.4.1.2 Structure électronique de $EuNH^+$ et $SmNH^+$

L'europium est l'élément précédant le gadolinium dans la classification périodique. Pour cette raison, leur différence de réactivité ne peut être due à la taille de leurs ions lorsqu'ils sont au même degré d'oxydation. La différence de réactivité devrait provenir de la différence de structure électronique entre les ions Eu^+ et Gd^+. $EuNH^+$ est linéaire comme $GdNH^+$, mais la longueur de la liaison Eu-N (2,16 Å, voir Tableau 5.11) est supérieure à celle de Gd-N (1,83 Å) dans $GdNH^+$. La charge atomique de Eu (1,83 électrons) et la fréquence de vibration harmonique de la liaison σ Eu-N (574 cm^{-1}) sont plus faibles que celles de Gd (1.92 électron et 850 cm^{-1}). Ceci illustre une interaction plus faible entre l'ion Eu^+ et NH, confirmée par la faible densité électronique entre Eu et NH (Figure 5.21) et par les charges atomiques (Tableau 5.9) qui mettent en évidence un transfert de charge plus faible entre Eu et N que dans le cas de Gd. Deux nuages électroniques non connectés sont observés (avec une valeur d'isosurface fixé à 0,15 u.a.) : une sphère centrée sur Eu et l'autre sur NH. La densité électronique autour de NH dans $EuNH^+$ est pratiquement similaire à NH^- seul, confirmant la liaison N-H. L'analyse de population NBO5.9 trouve seulement trois liaisons covalentes, une liaison σ N-H et une double (et non triple) liaison Eu=N.

$SmNH^+$ possède une géométrie (d(Sm=NH^+) = 2,16 Å) et une structure électronique pratiquement identiques à celles de $EuNH^+$ (Tableau 5.11 et Figure 5.21).

5.4.1.3 Structure électronique de nitrures d'actinide : $NpNH^+$, $CmNH^+$ et $AmNH^+$

Il est maintenant tentant de comparer les mono-cations actinides (An^+) à ceux des lanthanides : les actinides forment la série 5f et les lanthanides la 4f. Dans la classification périodique, quand on passe d'une série à l'analogue située dans la ligne du dessous, la covalence et la taille des ions au même degré d'oxydation, augmentent généralement. Dans une même ligne, la covalence est plus importante en début de ligne et la taille des ions au même degré d'oxydation décroit avec le numéro atomique. Ces effets sont dus à l'augmentation de la charge du noyau avec le numéro atomique. Les effets relativistes vont généralement dans le même sens.

Nous avons effectué quelques calculs sur Cm^+ (Tableau 5.11), Cm est situé sous Gd dans la classification périodique. La distance M-N est légèrement plus grande dans $CmNH^+$ (1,87 Å) que dans $GdNH^+$ (1,83 Å), ce qui peut être attribué à la faible expansion habituellement observée entre les ions analogues des séries 4f et 5f.[226, 227] Cet effet est traduit par l'analyse de population NBO5.9 qui trouve une triple liaison Cm≡N avec une

participation plus grande d'orbitales 5f de Cm (20 % pour la liaison σ Cm-N et 25 % pour les deux liaisons π Cm-N) comparée à celle d'orbitales 4f de Gd (3 % pour la liaison σ Gd-N et 8 % pour les deux liaisons π Gd-N)

L'ion actinide de configuration électronique similaire à Gd^+ est plutôt Np^+ pour ce qui nous intéresse ici : ces deux ions ont une énergie de promotion électronique nulle puisque leur configuration électronique dans leur état fondamental est $(m-2)f^n$ $(m-1)d^1$ ms^1 (où m est la période dans le tableau de Mendeleïev) : c'est en ce sens que leurs configurations électroniques sont similaires (Tableau 5.11).[172] La longueur de la liaison Np-N (1,88 Å) dans $NpNH^+$ est à peine plus grande que celle de Cm-N (1,87 Å) dans $CmNH^+$ et légèrement plus longue que celle de Gd-N dans $GdNH^+$ (1,83 Å). L'analyse de population naturelle NBO 5.9 trouve une triple liaison avec une participation des orbitales 5f du neptunium (40 % pour la liaison σ Np-N et 20 % pour les deux liaisons π Np-N) plus grande comparée à celle des orbitales 5f du curium et 4f de gadolinium.

L'actinide Am est dans la même colonne de la classification périodique que le lanthanide Eu et leurs mono-cations ont des configurations électroniques analogues : (Tableau 5.11) leurs sous-couches f (4f pour Eu^+ et 5f pour Am^+) sont à moitié remplies (leur conférant une grande stabilité), et ils ont un électron de valence dans une orbitale s (6s pour Eu^+ et 7s pour Am^+). Les structures $EuNH^+$ et $AmNH^+$ sont réellement similaires. La longueur de la liaison Am-N (2,16 Å) dans $AmNH^+$ est identique à la longueur de la liaison Eu-N (2,16 Å) dans $EuNH^+$. Les forces de liaisons sont également très proches (voir par exemple dans le Tableau 5.11, les fréquences de vibration harmoniques σ Eu-N et σ Am-N identiques) suggérant une nature de la liaison identique. L'analyse de population naturelle NBO, même prenant en compte l'analyse de perturbations au second ordre, trouve que la liaison Am-N n'est que double, indiquant que $AmNH^+$ n'est pas très stable.

5.4.2 Structures électroniques le long du chemin de réaction

Expérimentalement, $LnNH^+$ est formé à partir de $Ln^+ + NH_3$ lorsque l'ion Ln^+ a deux électrons non f disponibles pour former une liaison (ou plus exactement lorsque sa configuration est $4f^n6s^15d^1$), à savoir pour La^+ et Gd^+.[4] (et § 4.4.4.2) La structure électronique de l'ion Ln^+ joue un rôle important dans la réactivité. Nous allons maintenant nous focaliser sur l'influence de la structure électronique des mono-cations Ln^+ dans la réactivité le long du chemin de réaction déterminé dans le § 5.3.

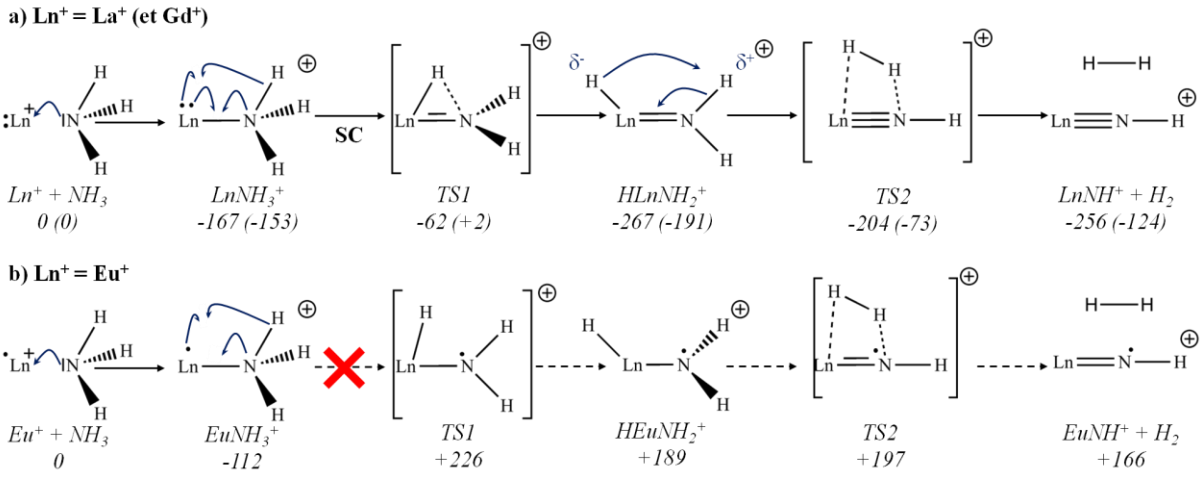
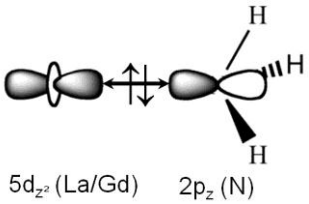


Figure 5.24 - Schéma du mécanisme de la réaction $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH^+ + H_2$ pour les ions La^+/Gd^+ (a) et Eu^+ (b).
Les états de transitions sont entre crochets [ ], les points (●) représentent les électrons de valence, les flèches en pointillées représentent les réactions endothermiques
Les énergies écrites sous les structures

La^+ et Gd^+

Plusieurs espèces intermédiaires font la connexion entre les réactifs, $Ln^+ + NH_3$, et le produit final, $LnNH^+$. La première espèce intermédiaire est $LnNH_3^+$ de géométrie tétraédrique et de symétrie C_{3v}. La longueur de liaison Ln-N est plus grande dans $LaNH_3^+$ (2,61 Å) que dans $LaNH^+$ (1,88 Å), dont la géométrie est décrite dans le paragraphe 5.3.2, et 2,65 Å dans $GdNH_3^+$ comparé à 1,83 Å dans $GdNH^+$ (Tableau 5.9). Ceci correspond à une faible interaction Ln-N dans $LnNH_3^+$ comme le reflète les fréquences de vibration harmonique de la liaison σ Ln-N (283 cm^{-1} pour $LaNH_3^+$ et 237 cm^{-1} pour $GdNH_3^+$ comparé à 838 cm^{-1} et 850cm^{-1} dans $LaNH^+$ et $GdNH^+$ respectivement). Ceci suggère une interaction électrostatique Ln-N ou, au plus, une liaison covalente simple Ln-N, correspondant, dans ces deux cas, à l'hybridation sp^3 de N comme le confirme l'analyse de population NBO5.9. De même, la charge atomique de 0,92 (La) ou 0,95 (Gd) indique que le transfert de charge entre l'azote et l'ion La^+/Gd^+ est faible. Les deux électrons initialement décrits comme étant la paire libre $2p_z$ de l'azote dans NH_3 sont, dans le complexe $Ln\text{-}NH_3^+$, partagés avec (principalement) l'orbitale $5d_{z^2}$ de Ln, correspondant à la donation des électrons $2p_z$ de N vers l'orbitale vide $5d_{z^2}$ de Ln (Schéma de réaction (5.18) et la réaction $Ln^+ + NH_3 \rightarrow LnNH_3^+$ sur la Figure 5.24.a).

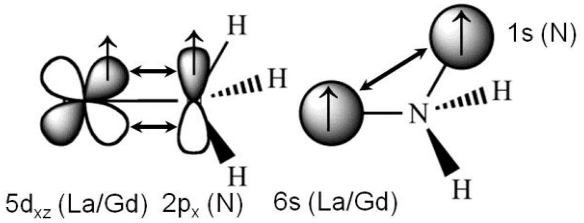


(5.18)

La formation de la liaison σ covalente simple $N(2p_z)$-$Ln(5d_{z^2})$ dans le produit $LnNH_3^+$ n'est ainsi pas associée avec un appariement supplémentaire des électrons, comparé aux

réactifs initiaux ($Ln^+ + NH_3$). Les deux électrons de l'ion Ln^+ restent célibataires et ne changent pas la multiplicité de spin.

Le réarrangement de $LnNH_3^+$ en l'espèce intermédiaire $HLnNH_2^+$ aboutit au transfert d'un hydrogène de NH_3 vers le lanthanide, rompant une liaison covalente N-H de $LnNH_3^+$, et formant de nouvelles liaisons covalentes dans $H\text{-}Ln{=}NH_2^+$ où il y a au total, plus de liaisons covalentes (que dans $Ln\text{-}NH_3^+$). Il en résulte un appariement supplémentaire des électrons diminuant la multiplicité de spin. L'ion Ln^+ doit avoir deux électrons de valence non f (un s et un d) pour former la double liaison $HLn{=}NH_2^+$: les électrons de valence de La, sont non appariés aussi bien dans La^+ que dans $LaNH_3^+$, alors que les orbitales peuplées 6s et 5d participent à la double liaison $HLn{=}NH_2^+$ (Schéma de réaction (5.19) et la réaction $LnNH_3^+ \rightarrow HLnNH_2^+$ sur la Figure 5.24.a)



(5.19)

L'ion La^+ a une énergie de promotion électronique faible (19 $kJ.mol^{-1}$) pour passer de sa configuration électronique fondamentale $4f^0\ 5d^2\ 6s^0$ à la configuration réactive $4f^0\ 5d^1\ 6s^1$. L'énergie reçue lors de la formation de $LaNH_3^+$ permet la promotion électronique. Gd^+ a déjà la configuration électronique réactive $4f^7\ 5d^1\ 6s^1$ pour son état fondamental.

$HLaNH_2^+$ et $HGdNH_2^+$ ont des structures planes. L'analyse de population NBO5.9 montre 5 liaisons : une liaison σ Ln-H, deux liaisons σ N-H (une pour chaque atome H lié à N), une liaison σ Ln-N (entre orbitale hybride 6s 5p 5d de Ln et 2s 2p de N) et une liaison π Ln-N (entre des orbitales 5d de Ln et 2p de N). La configuration électronique de N peut être décrite par l'hybridation sp^2 (trouvée par NBO5.9 à partir d'un calcul B3LYP/STUTf) ce qui impose la géométrie plane du motif $LnNH_2$ de $HLnNH_2^+$. Les orbitales 4f participent peu (16% pour La et 4% pour Gd) à la liaison σ Ln-N, et pas à la liaison π Ln-N.

$LnNH^+$ est formé à partir de l'espèce intermédiaire $HLnNH_2^+$, via un état de transition à quatre centres (TS2), $Ln(H_2)NH^+$, où H_2 est faiblement lié à $LnNH^+$ par le lanthanide et l'azote. Les charges atomiques de H_N et H_{Ln} sont respectivement +0,5 et -0,5. Ils s'attirent pour former H_2. $LnNH^+$ est finalement formé par perte de H_2 à partir du second état de transition, $Ln(H_2)NH^+$ (réaction $HLnNH_2^+ \rightarrow TS2 \rightarrow LnNH^+ + H_2$ sur la Figure 5.24.a).

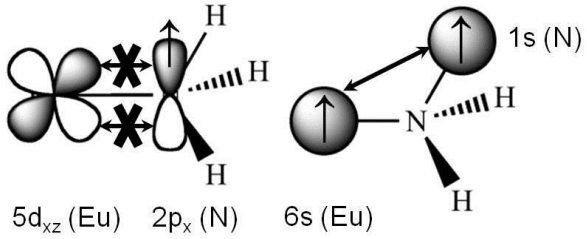
Eu^+ et Sm^+

L'ion Eu^+ a l'énergie de promotion électronique la plus élevée (388 $kJ.mol^1$) le long de la série des ions Ln^+. Cela coute beaucoup d'énergie pour promouvoir un électron 4f dans une orbitale 5d et ainsi passer de la configuration électronique fondamentale $4f^7\ 6s^1$ à la configuration électronique réactive $4f^6\ 5d^1\ 6s^1$. Cette grande valeur n'est pas surprenante

puisque l'état fondamental de l'ion Eu^+ est stabilisé par le fait que sa couche 4f est à moitié remplie.

Lors de la formation de $EuNH_3^+$, les deux électrons initialement décrits comme étant la paire libre $2p_z$ de l'azote dans $|NH_3$ se retrouveront, dans le complexe $Eu\text{-}NH_3^+$, partagés avec l'orbitale $5d_{z^2}$ de l'europium pour former la liaison σ Eu-N, comme pour le lanthane et le gadolinium (Schéma de réaction (5.18) et réaction $Eu^+ + NH_3 \rightarrow EuNH_3^+$ sur la Figure 5.24.b).

La stœchiométrie $EuNH_3$ peut aussi bien correspondre à $EuNH_3^+$ qu'à $HEuNH_2^+$. Dans le complexe $EuNH_3^+$, l'europium possède un seul électron non f. Cet électron 6s pourrait s'apparier avec l'électron 1s de l'un des hydrogènes pour former la liaison covalente Eu-H dans $HEuNH_2^+$, où un électron resterait alors célibataire sur l'azote, puisque l'énergie de promotion électronique pour promouvoir un électron 4f dans une orbitale 5d (pour permettre la formation d'une seconde liaison Eu-N), est trop grande (Schéma de réaction (5.20) et réaction $LnNH_3^+ \rightarrow HLnNH_2^+$ sur la Figure 5.24.b).



(5.20)

L'hydrogène irait de l'azote (dans $EuNH_3^+$) à l'europium (dans $HEuNH_2^+$) rompant une liaison N-H (dans $EuNH_3^+$) pour former la liaison Eu-H dans $HEuNH_2^+$. Aucune nouvelle liaison Eu-N n'est formée. C'est une simple liaison dans le réactif ($EuNH_3^+$) et dans le produit ($HEuNH_2^+$) comme le confirment les fréquences de vibration harmonique de la liaison σ Eu-N (Tableau 5.9) pratiquement identique dans $EuNH_3^+$ (250 cm^{-1}) et $HEuNH_2^+$ (270 cm^{-1}). La multiplicité de spin reste inchangée puisque les deux espèces ($EuNH_3^+$ et $HEuNH_2^+$) ont un électron célibataire, contrairement au cas des ions La^+ et Gd^+. $HEuNH_2^+$ n'est pas une espèce de géométrie plane indiquant que N n'est pas dans l'hybridation sp^2 puisque la liaison Eu-N n'est pas double, ce que confirme l'analyse de population NBO5.9 qui trouve une liaison simple σ Eu-N, déjà présente dans $Eu\text{-}NH_3^+$. Tout ceci suggère que la géométrie $HEuNH_2^+$ n'est pas stabilisée car la configuration électronique de l'ion Eu^+ ne facilite pas la covalence de la liaison Eu-N dans $HEuNH_2^+$ et ne permet pas le départ de H_2 pour former $EuNH^+$.

De même, l'énergie de promotion électronique de l'ion Sm^+ est trop grande pour créer une double liaison Sm=N dans $HSmNH_2^+$.

5.4.3 Réactivité et structure électronique : conclusion

La structure électronique de $LnNH^+$ a été étudiée pour quatre mono-cations Ln^+ (La^+, Sm^+, Eu^+ et Gd^+) par DFT (B3LYP/STUTf). Les triples liaisons La≡N et Gd≡N sont essentiellement construites avec des orbitales d de La/Gd, alors que ce sont des éléments f. La participation des orbitales 4f est faible (16% pour La et 8% pour Gd).

Un autre point d'intérêt de cette réaction est l'influence de la configuration électronique du mono-cation Ln^+ sur la réactivité. Seuls les mono-cations Ln^+ pouvant avoir facilement deux électrons de valence non-f (un s et un d) réagissent fortement, confirmant que ces orbitales non-f participent essentiellement à la formation des liaisons. Ceci fournit une explication sur la différence de réactivité entre les ions La^+/Gd^+ et Eu^+/Sm^+.

Le chemin de réaction comporte trois étapes (Figure 5.24). La première est la formation de $LnNH_3^+$, où la liaison simple Ln-N résulte de la donation de la paire libre de $|NH_3$ vers l'orbitale $5d_{z^2}$ du lanthanide (Schéma de réaction (5.18)). Dans l'étape suivante, $H\text{-}Ln{=}NH_2^+$ est formé par migration d'un hydrogène de l'azote vers le lanthanide. C'est dans cette étape que la valeur de l'énergie de promotion électronique est déterminante pour ne pas empêcher la promotion d'un électron 4f dans une orbitale 5d, permettant la formation de la double liaison $HLn{=}NH_2^+$ (de structure plane car l'azote y a l'hybridation sp^2). Ceci diminue la multiplicité de spin avec l'appariement des électrons formant une nouvelle liaison covalente puisqu'il y en a cinq dans $HLnNH_2^+$ comparé aux quatre de $LnNH_3^+$. $LnNH^+$ est ensuite formé via un état de transition à quatre centres (TS2), où la molécule de dihydrogène est faiblement liée à $LnNH^+$.Ceci est observé pour les ions La^+ et Gd^+ (Schéma de réaction (5.19)), qui ont une énergie de promotion électronique faible, alors que la nouvelle liaison π Eu-N n'est pas formée (Schéma de réaction (5.20)) car l'énergie de promotion électronique de l'ion Eu^+ est trop élevée.

Les OM utilisées par le calcul quantique montrent des liaisons covalentes avec un caractère prédominant d pour la contribution de Ln dans les différents composés le long du chemin de réaction.

5.5 Etude par chimie théorique de la réaction de mono-cations lanthanide avec le gaz NH_3 : conclusion

Cette étude théorique, basée sur des calculs ab initio MP2 sur les géométries optimisées par DFT (B3LYP), a confirmée que $LaNH^+$ et $GdNH^+$ sont plus stables que $SmNH^+$ et $EuNH^+$. Les liaisons La-N et Gd-N sont plus courtes et plus fortes (comme le reflètent les fréquences de vibrations harmoniques de la liaison σ Ln-N) que les liaisons Eu-N et Sm-N. Les structures électroniques de $LaNH^+$ et $GdNH^+$ peuvent s'interpréter avec les triples liaisons La≡N et Gd≡N construites avec des orbitales 5d du lanthane et du gadolinium, leurs orbitales 4f participent faiblement (16 % pour La et 8 % pour Gd).

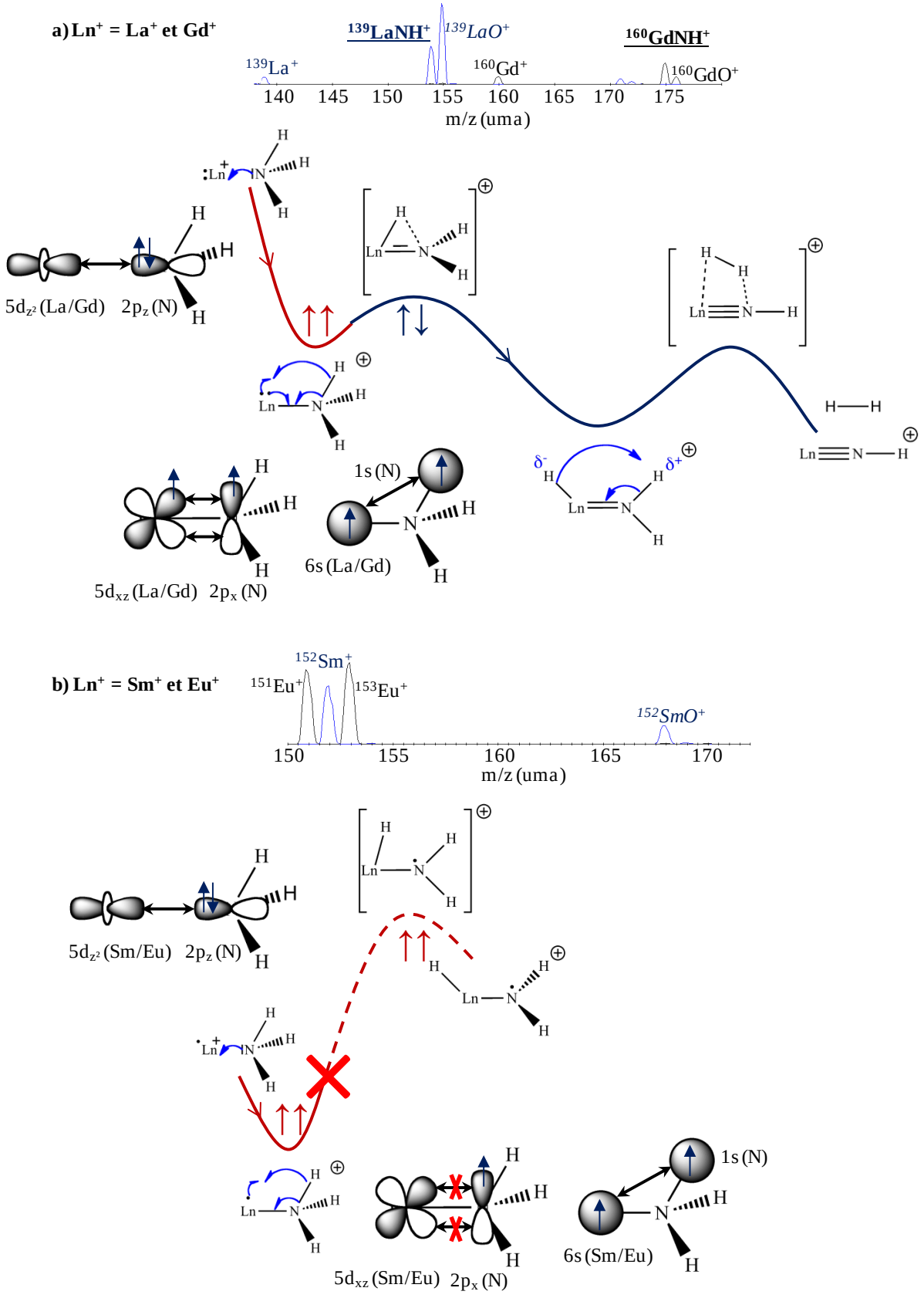


Figure 5.25 – Résumé de l'activation de la liaison N-H de NH_3 par La^+/Gd^+ (a) ; mais pas par Sm^+/Eu^+ (b). La ligne rouge schématise le profil d'énergie potentielle avec les espèces dans l'état haut spin et la ligne bleue l'état bas spin, les doubles flèches représentent le changement de spin

La Figure 5.25 schématise le chemin de réaction pour l'activation de la liaison N-H de NH_3 par La^+ et Gd^+, ou au contraire son impossibilité par Sm^+ et Eu^+. La première étape du chemin de réaction est la formation de $LnNH_3^+$ pour les quatre lanthanides où se forme une liaison covalente simple Ln-N, par donation de la paire libre de $|NH_3$ dans l'orbitale vacante $5d_{z^2}$ du lanthanide. La seconde étape est déterminée par la configuration électronique de Ln^+, ou du moins son énergie de promotion électronique. Deux électrons de valence non-f (un s et un d) de Ln sont nécessaires pour former la double liaison Ln=N dans l'espèce $HLnNH_2^+$, dont la géométrie plane révèle l'hybridation sp^2 de l'azote. $HLnNH_2^+$ bas spin a plus de liaisons covalentes que $LnNH_3^+$ haut spin, où deux électrons du lanthanide sont célibataires ; alors qu'il y a cinq liaisons dans $HLnNH_2^+$ comparé au quatre de $LnNH_3^+$, ce qui augmente le nombre de paires d'électrons et diminue ainsi la multiplicité de spin (dans $HLnNH_2^+$ comparé au quatre de $LnNH_3^+$). Ceci est observé pour les ions à énergie de promotion énergétique suffisamment faible, La^+ (19 $kJ.mol^{-1}$) et Gd^+ (0 $kJ.mol^{-1}$), alors que les énergies de promotion électronique plus élevées des ions Eu^+ (388 $kJ.mol^{-1}$) et Sm^+ (260 $kJ.mol^{-1}$) ne leur permettent pas d'atteindre une configuration où deux électrons de valence sont sur une orbitale s et une d pour former la nouvelle liaison π Ln-N. La réaction est stoppée à ce stade pour les ions Eu^+ et Sm^+, et la réaction continue seulement pour les ions La^+ et Gd^+, comme le confirme l'énergie de l'isomérisation $LnNH_3^+ \rightarrow HLnNH_2^+$: elle est négative pour La^+ (-100 $kJ.mol^{-1}$) et Gd^+ (-38 $kJ.mol^{-1}$) et positive pour Eu^+ (+325 $kJ.mol^{-1}$) et Sm^+ (+147 $kJ.mol^{-1}$). La dernière étape correspond au départ de H_2 pour former $LaNH^+$ et $GdNH^+$ via un état de transition où H_2 est faiblement lié à l'autre partie ($LnNH^+$) de l'agrégat $Ln(H_2)NH^+$. Les liaisons covalentes des espèces le long du chemin de réaction, font intervenir essentiellement des orbitales 5d pour la contribution des lanthanides.[218, 228]

Le chemin de réaction trouvé ici pour les cations 4f, La^+ et Gd^+, est très similaire au chemin publié pour les éléments de transition d, Sc^+ et Y^+. Comme le chemin fait intervenir principalement les orbitales d et peu les orbitales f des ions La^+ et Gd^+, la structure électronique déterminée pour $LaNH^+$ et $GdNH^+$ est extrêmement proche de celle publiée pour YNH^+.[202] Les trois espèces ont une structure linéaire avec une triple liaison Y≡N, La≡N et Gd≡N formée essentiellement des orbitales s et d de Y, La et Gd et avec les orbitales s et p de N (selon l'hybridation sp). Ceci confirme l'analogie entre les éléments de configurations électroniques similaires comme les mono-cations de la troisième colonne et ceux des cations lanthanide pouvant facilement avoir deux électrons de valence non-f (plus exactement un s et un d).

Il est également intéressant d'examiner les actinides, éléments en dessous des lanthanides dans le tableau périodique, permettant de confirmer l'analogie entre les éléments de même configuration électronique. Le cation Cm^+ est l'élément dans la même colonne que l'ion Gd^+ mais ne possède pas exactement la même configuration électronique : il possède bien deux électrons de valence non f, mais ils sont décrits par des orbitales essentiellement d. L'ion Np^+ possède deux électrons non-f, chacun dans une orbitale s et d comme l'ion Gd^+. Ces trois structures Gd≡NH^+, Cm≡NH^+ et Np≡NH^+ sont très proches (longueur de liaison, charge atomique du métal, force de liaison). Une faible augmentation de la longueur de la liaison M-N est observé entre Gd^+ et Cm^+/Np^+, cohérente avec la faible expansion

habituellement observée entre les ions analogues Ln et An.[226] La participation des l'orbitales 5f de Cm^+/Np^+ est plus grande comparée aux orbitales 4f de Gd^+, en accord avec la géométrie moins compacte des orbitales 5f de Cm^+/Np^+ comparé aux 4f de Gd^+.[227] Cette analogie de structures géométrique et électronique, suggère que $CmNH^+$ et $NpNH^+$ sont stables. Ceci est confirmé expérimentalement sur les spectres de masse décris dans le paragraphe 4.3.4. De même l'ion actinide Am^+, de configuration électronique similaire à Eu^+, possède une structure $AmNH^+$ quasiment identique à $EuNH^+$ suggérant que $AmNH^+$ n'est pas très stable. Ceci est de nouveau cohérent avec les expériences faites dans les mêmes conditions que pour les autres ions f : $AmNH^+$ n'est pas détecté sur les spectres de masse (c.f. § 4.3.4).

Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous avons essentiellement cherché à apporter une meilleure compréhension des réactions chimiques « ions – gaz », ceci à l'aide, notamment, de calculs de chimique quantique appliqués aux réactions mises en jeu dans la résolution d'interférences dans la cellule de collision-réaction des ICP-MS à analyseur quadripolaire. Les trois appareils utilisés possèdent des géométries de cellule différentes pouvant influer sur les conditions expérimentales. De plus, l'exploration de la réactivité d'éléments d'intérêt pour le nucléaire, devrait aider à choisir le gaz réactif pour résoudre les interférences.

Les trois ICP-MS quadripolaires considérés dans ce travail, sont équipés de cellule de collision-réaction de géométries différentes : quadripôle (Perkin Elmer Elan DRC e), hexapôle (Thermo Fischer Scientific X serie II) et octopôle (Agilent Technologies 7700x). L'énergie cinétique des ions a été déterminée sur ces trois ICP-MS en utilisant le principe de la discrimination par l'énergie cinétique. Il apparait qu'elle est fonction de la masse de l'ion et est comprise entre quelques eV et une vingtaine d'eV, domaine sensiblement identique pour les trois ICP-MS. La principale différence résulte de la température à laquelle sont extraits les ions du plasma : elle est nettement plus élevée pour l'ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC e, dû à l'absence d'écran. Néanmoins cette différence de température n'a qu'une légère influence sur l'énergie des ions.

Différentes façons de résoudre l'interférence poly-atomique $^{56}Fe^{+}/^{40}Ar^{16}O^{+}$ ont été étudiée sur deux types d'ICP-MS (quadripolaire et secteur magnétique) : la méthode standard avec la mesure d'un isotope non interféré et les conditions de plasma froid pour les deux types d'instrument, la moyenne résolution à l'aide d'un ICP-MS à secteur magnétique et l'utilisation de la cellule de collision-réaction sur un ICP-MS quadripolaire. La meilleure sensibilité de l'ICP-MS à secteur magnétique, comparée aux quadripôles, présente un avantage lors de la mesure en mode standard. Les conditions de mesure en utilisant le plasma froid ne sont pas optimales. Finalement, les meilleures limites de détection et conditions de mesure ont systématiquement été obtenues en utilisant le mode réaction des ICP-MS quadripolaire ; elles sont similaires à celle acquise avec la moyenne résolution ($\approx 10\ ng.L^{-1}$). Une limite de détection identique a été obtenue en utilisant le mode collision de l'Agilent 7700x grâce à la discrimination par l'énergie cinétique. Néanmoins la robustesse, le faible temps d'analyse et le cout raisonnable des ICP-MS quadripolaire équipé de cellule de collision-réaction, leurs permettent d'être devenus des techniques clefs pour l'analyse multi-élémentaire. Ce travail a ensuite été appliqué pour mesurer le fer à l'état de trace dans l'oxyde d'uranium et a été validé à l'aide d'un matériau de référence pour les deux types d'ICP-MS.[167]

L'étude expérimentale de la réactivité des métaux de transitions, lanthanides et actinides vis-à-vis de différents gaz, a ensuite permis de mettre en évidence la sélectivité des

réactions des gaz C_2H_4 et NO entre le ruthénium, le palladium, l'argent et le cadmium. Avec NO, seul l'ion Pd^+ réagit, formant l'espèce $PdNO^+$, les ions Ag^+ et Cd^+ ne réagissent pas. Cette différence de réactivité a été mise à profit pour tenter de mesurer le palladium dans les cibles ^{107}Ag et ^{109}Ag, où il est présent à l'état de traces. Néanmoins un effet de matrice rend impossible la mesure du palladium sous la forme $PdNO^+$, qui est gênée par $AgNO^+$ dont la formation est non négligeable en raison de la forte concentration d'argent, malgré la très faible réactivité de l'ion Ag^+.

La limitation en masse de notre instrument n'a pas toujours permis l'observation des produits de réaction des actinides. Malgré cela l'utilisation des gaz CO_2, NH_3 et C_2H_4 ont montré une réactivité intéressante pour la résolution de l'interférence U/Pu. L'ion U^+ réagit fortement avec ces trois gaz, rendant la mesure directe du plutonium possible lorsque la totalité de l'uranium a réagi. De même la mesure de l'américium et du plutonium est rendue possible lorsque l'ion Cm^+ a totalement réagi avec CO_2 et NH_3.

La mesure simultanée du gadolinium et du dysprosium est rendu possible en mettant à profit leur différence de comportement vis à vis de C_2H_4 ou NH_3. L'ion Gd^+ réagit fortement pour former respectivement les espèces $GdC_2H_2^+$ et $GdNH^+$ avec C_2H_4 et NH_3, permettant la mesure du gadolinium sous la forme $GdC_2H_2^+$ et $GdNH^+$ pour les plus faibles débits de gaz. L'ion Dy^+ ne réagit pas et sa mesure est possible à de forts débits de gaz lorsque le gadolinium a totalement réagi. De plus, le gadolinium réagit également fortement avec C_3H_8, formant l'espèce $GdC_3H_6^+$. Les ions Eu^+ et Sm^+ ne réagissent pas ou peu avec C_2H_4, C_3H_8 et NH_3 permettant la mesure du gadolinium sous la forme du complexe formé. La validité des résultats obtenus sur les ICP-MS usuels a ainsi pu être confrontée aux données publiées, acquises sur SIFT-ICP-MS. Les données acquissent ont montré une réactivité pour l'ion Eu^+ vis-à-vis de O_2 et CO_2 ce qui est en contradiction avec les prévisions à l'équilibre thermodynamique (réaction endothermique) et aux données acquises sur SIFT-ICP-MS. Le rôle de l'énergie des ions et les différences de conditions expérimentales entre les techniques instrumentales sont des explications plausibles de ces différences de résultats. L'énergie cinétique initiale des ions est suffisante pour fournir l'énergie nécessaire pour réaliser des réactions endothermiques.

Parmi les gaz étudiés, l'ammoniac (NH_3) est intéressant pour résoudre la triple interférence $^{154}Sm^+/Eu^+/Gd^+$. Les trois mono-cations possèdent des réactivités différentes corrélées avec leurs énergies de promotion électronique (PE) qui est l'énergie nécessaire pour passer de la configuration fondamentale $4f^n\ 5d^0\ 6s^1$ à la configuration électronique réactive $4f^{n-1}\ 5d^1\ 6s^1$, où n représente le nombre d'électrons 4f présents à l'état fondamental sur le mono-cation. L'ion Gd^+ (PE = 0 $kJ.mol^{-1}$) réagit fortement en formant $GdNH^+$ alors que les mono-cations Sm^+ (PE = 260 $kJ.mol^{-1}$) et Eu^+ (PE = 388 $kJ.mol^{-1}$) réagissent peu et ne forment pas les espèces $SmNH^+$ et $EuNH^+$.[218]

Afin de mieux comprendre la différence de réactivité de ces mono-cations, une étude de chimie quantique a été menée à l'aide des méthodes de calculs DFT/B3LYP, MP2 et CCSD(T). Ces calculs, font intervenir des mono-cations d'éléments f à configuration électronique couche ouverte et à un degré d'oxydation initial (+1) différent de celui qu'ont

habituellement ces éléments en phase condensée (solide ou solution aqueuse). Lorsque nous avons entrepris notre travail, aucune étude théorique n'avait été publiée sur le sujet. Nous avons ainsi commencé par montrer que la méthode de calcul MP2 sur des géométries optimisées en DFT/B3LYP (avec des bases que nous avons adaptées), donnent des résultats fiables.[218]

La description du chemin de réaction ainsi calculé, permet de comprendre la différence de réactivité, néanmoins l'essentiel des résultats s'observe déjà dans le complexe final $LnNH^+$. L'espèce $GdNH^+$ est plus stable que $SmNH^+$ et $EuNH^+$. La liaison Gd-N est plus courte et plus forte que les liaisons Eu-N et Sm-N. La structure électronique de $GdNH^+$ s'interprète comme une triple liaison Gd≡N construite avec des orbitales essentiellement 5d du gadolinium, les orbitales 4f participent faiblement (8 %). La triple liaison utilise notamment deux électrons de valence non f du lanthanide, ce qui explique qu'il réagit d'autant mieux que la configuration électronique correspondante est (énergétiquement) facile à atteindre : ceci explique la corrélation publiée entre réactivité et énergie de promotion électronique (cette dernière étant obtenue expérimentalement par spectroscopie). Nous avons également calculé l'énergie d'autres espèces azotées, ce qui nous permet de proposer un chemin de réaction. Il a trois étapes pour l'ion Gd^+ : (i) formation de $GdNH_3^+$ (ii) isomérisation en $HGdNH_2^+$ (iii) départ de H_2 pour former $GdNH^+$, les deux dernières étapes sont séparées chacunes par un état de transition. L'établissement de liaison à caractère covalent dans ces espèces se déduit de l'étude par chimie quantique, rendant bien compte de la grande stabilité du produit de la réaction en accord avec les résultats expérimentaux, ce qui valide ainsi l'étude théorique, laquelle, en retour, explique l'origine de la réactivité.

Les calculs de chimie quantique ont, en effet, permis de comprendre l'importance de la structure électronique dans la réactivité, et de préciser où et comment son rôle est déterminant dans le chemin de réaction.[228] Deux électrons de valence non-f sont nécessaires pour augmenter la covalence le long du chemin de réaction et observer le départ de H_2. Ce phénomène est exclusivement observé pour le mono-cation Gd^+ qui possède, à l'état fondamental, deux électrons non-f alors que les énergies de promotion électronique plus élevées des ions Eu^+ et Sm^+ ne leur permettent pas d'atteindre une configuration où deux électrons de valence sont sur une orbitale s et sur une orbitale d. Les profiles d'énergie potentielle ont ainsi été expliqués par l'analyse qualitative des orbitales moléculaires, faisant la synthèse de deux modes d'interprétation de la chimie quantique : calcul énergétique (de surface d'énergie potentiel) et d'autre part interprétation qualitative d'orbitales moléculaires de liaison. Des calculs menés sur les actinides possédant des configurations électroniques similaires aux lanthanides ont également montré une structure électronique analogue, notamment les espèces $GdNH^+$ et $NpNH^+$: l'ion Np^+ est le seul cation 5f à avoir un électron s et un électron d de valence dans l'état fondamental ($5f^7\ 6d^1\ 7s^1$).

L'application d'une méthode similaire peut être envisagée pour comprendre la différence de réactivité entre le gadolinium et le dysprosium avec l'ammoniac, mais également à d'autres systèmes d'interférence. Ainsi il serait intéressant d'étudier la différence de réactivité du samarium, de l'europium, du gadolinium et du dysprosium avec l'éthylène où une réaction de déshydrogénation est également observée. L'extension de l'étude de chimie

quantique aux actinides permettrait de confirmer l'analogie entre les éléments de même configuration électronique et de valider la formation des espèces.

En effet, l'utilisation de l'ICP-MS X serie I nucléarisé ne permet pas l'observation de composés de masse supérieure à 258 qui est la masse limite de notre appareil. L'étude de la réactivité des mono-cations d'actinides nécessite une modification de l'électronique du quadripôle. Ceci devrait permettre d'apporter une meilleure compréhension des réactions « ions – gaz » d'un point de vue fondamental et ouvrir la vois à de nouvelles applications aux actinides.

Agilent Technologies a très récemment commercialisé un nouveau type d'ICP-MS avec un système triple quadripolaire où un second quadripôle a été ajouté entre l'interface et la cellule de collision-réaction dans le but d'améliorer bruit de fond et sensibilité en abondance, permettant, en principe, d'accéder à des limites de détection plus basses se rapprochant de celles obtenue sur ICP-MS à secteur magnétique. De plus, la possibilité de filtrer les ions avant la cellule accède à de nouveaux types de réaction permettant de sélectionner l'ion réactif, de mieux contrôler les réactions secondaires perturbant la mesure, laissant entrevoir de nouvelles applications.

Bibliographie

[1] G. Favre. *Etude des reactions ions-molecules ; en phase gazeuse dans les dispositifs de collision-reaction : Application à la resolution d'interferences spectroscopiques en ICP-MS*. Universite d'Evry Val d'Essonne, 2008, p. 160

[2] G. Favre, R. Brennetot, F. Chartier, J. Tortajada. Influence of Instrumental Parameters on the Kinetic Energy of Ions and Plasma Temperature for a Hexapôle Collision/Reaction-Cell-Based Inductively Coupled Plasma Quadripôle Mass Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63, 2, p. 207-213

[3] G. Favre, R. Brennetot, F. Chartier, P. Vitorge. Understanding reactions with O-2 for Sr-90 measurements by ICP-MS with collision-reaction cell. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 265, 1, p. 15-22

[4] G.K. Koyanagi, P. Cheng, D.K. Bohme. Gas-Phase Reactions of Atomic Lanthanide Cations with Ammonia: Room-Temperature Kinetics and Periodicity in Reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114, 1, p. 241-246

[5] A.L. Gray. The ICP as an ion source, origins, achievements and prospects. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1985, 40, 10-12, p. 1525-1537

[6] N. Yamada, J. Takahashi, K. Sakata. The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopôle collision cell ICP-MS under non-thermalized conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 10, p. 1213-1222

[7] T.W. Burgoyne, G.M. Hieftje, R.A. Hites. Reducing the energy distribution in a plasma-source sector-field mass spectrometer interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12, 10, p. 1149-1153

[8] P.K. Appelblad, I. Rodushkin, D.C. Baxter. The use of Pt guard electrode in inductively coupled plasma sector field mass spectrometry: advantages and limitations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, 4, p. 359-364

[9] F. Vanhaecke, R. Dams, C. Vandecastelle. Zone model as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1993, 8, 3, p. 433-438

[10] S.D. Tanner, V.I. Baranov, D.R. Bandura. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2002, 57, 9, p. 1361-1452

[11] J.M.B. Moreno, M. Betti, J.I.G. Alonso. Determination of neptunium and plutonium in the presence of high concentrations of uranium by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12, 3, p. 355-361

[12] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell, M.R. Nelson. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported

liquid anion exchanger : application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 310, 1, p. 63-78

[13] C. Pin, S. Joannon. Combined cation-exchange and extraction chromatography for the concomitant separation of Zr, Hf, Th, and the Lanthanides from geological materials. *Talanta*, 2002, 57, 2, p. 393-403

[14] F. Chartier, M. Aubert, M. Pilier. Determination of Am and Cm in spent nuclear fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 364, 4, p. 320-327

[15] P. Pantuckova, P. Gebauer, P. Bocek, L. Krivankova. Recent advances in CE-MS: Synergy of wet chemistry and instrumentation innovations. *Electrophoresis*, 2011, 32, 1, p. 43-51

[16] E.A. Huff. Characterization of Selected Nuclear-Fuel Cycle Materials by Column Extraction Chromatography and ICP-AES. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1987, 42, 1-2, p. 275-283

[17] M. Shamsipur, Y. Yamini, P. Ashtari, A. Khanchi, M. Ghannadi-Marageh. A rapid method for the extraction and separation of uranium from thorium and other accompanying elements using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octyl phosphine oxide. *Separation Science and Technology*, 2000, 35, 7, p. 1011-1019

[18] S. Marin, S. Cornejo, C. Jara, N. Duran. Determination of trace level impurities in uranium compounds by ICP-AES after organic extraction. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355, 5-6, p. 680-683

[19] S. Vijayalakshmi, R.K. Prabhu, T.R. Mahalingam, C.K. Mathews. Determination of trace metals in uranium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with on-line solvent extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7, 3, p. 565-569

[20] M.A. Floyd, R.W. Morrow, R.B. Farrar. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: The Determination of Trace Impurities in Uranium Hexafluoride. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1983, 38, 1-2, p. 303-308

[21] R.S. Houk, N. Praphairaksit. Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2001, 56, 7, p. 1069-1096

[22] K. Kehm, E.H. Hauri, C.M.O. Alexander, R.W. Carlson. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67, 15, p. 2879-2891

[23] M. Segura, Y. Madrid, C. Camara. Elimination of calcium and argon interferences in iron determination by ICP-MS using desferrioxamine chelating agent immobilized in sol-gel and cold plasma conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18, 9, p. 1103-1108

[24] K.E. Milgram, F.M. White, K.L. Goodner, C.H. Watson, D.W. Koppenaal, C.J. Barinaga, B.H. Smith, J.D. Winefordner, A.G. Marshall, R.S. Houk, J.R. Eyler. High resolution inductively coupled plasma Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1997, 69, 18, p. 3714-3721

[25] D.J. Douglas. Some current perspectives on ICP-MS. *Canadian Journal of Spectroscopy*, 1989, 34, 2, p. 38-49

[26] J.T. Rowan, R.S. Houk. Attenuation of polyatomic interferences in inductively coupked plasma mass-spectrometry by gas-phase collisions. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43, 6, p. 976-980

[27] C. Hagg, I. Szabo. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. ii. stability ion motion two-dimensional hexapôle field. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, 73, 3, p. 237-275

[28] C. Hagg, I. Szabo. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. III. Stability of ion motion in a two-dimensional octopôle field. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, 73, 3, p. 277-294

[29] E. Hoffmann, V. Stroobant. *Spectrométrie de masse*. Paris: Dunod editions, 2005, p. 440

[30] D.R. Bandura, V.I. Baranov, S.D. Tanner. Reaction chemistry and collisional processes in multipôle devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370, 5, p. 454-470

[31] M.A. Dexter, H.J. Reid, B.L. Sharp. The effect of ion energy on reactivity and species selectivity in hexapôle collision/reaction cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 7, p. 676-681

[32] S.D. Tanner, V.I. Baranov. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1999, 10, 11, p. 1083-1094

[33] B. Hattendorf, D. Gunther. Suppression of in-cell generated interferences in a reaction cell ICP-MS by bandpass tuning and kinetic energy discrimination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, 5, p. 600-606

[34] R. Brennetot, L. Pierry, T. Atamyan, G. Favre, D. Vailhen. Optimisation of the operating conditions of a quadripôle ICP-MS with hexapôle collision/reaction cell for the analysis of selenium-79 in spent nuclear fuel using experimental designs. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23, 10, p. 1350-1358

[35] B. Hattendorf, D. Gunther. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, 9, p. 1125-1131

[36] Kinetics database, M+ chemistry. (référence du 11 juin 2012), http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/selection_table.html

[37] Reagent Physical Properties Required for SIFT Experiment. (référence du 11 juin 2012), http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/tpp_Reagent_Properties.html

[38] S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard. Gas phase ion and neutral thermochemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17, p. 1-861

[39] Nist atomic spectra database (3.1.5). (référence du 12 juin 2012), http://webbook.nist.gov

[40] P. Cheng, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Carbon disulfide reactions with atomic transition-metal and main-group cations: Gas-phase room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 8, p. 2718-2728

[41] P. Cheng, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with CO_2 and CS_2: Room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 47, p. 12832-12838

[42] P. Cheng, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with D_2O: Room-temperature kinetics and periodicity in reactivity. *Chemphyschem*, 2006, 7, 8, p. 1813-1819

[43] P. Cheng, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Heavy water reactions with atomic transition-metal and main-group cations: Gas phase room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111, 35, p. 8561-8573

[44] G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Oxidation reactions of lanthanide cations with N_2O and O_2: Periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105, 39, p. 8964-8968

[45] G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of carbon dioxide with atomic transition-metal and main-group cations: Room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 4, p. 1232-1241

[46] G.K. Koyanagi, D. Caraiman, V. Blagojevic, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of transition-metal ions with molecular oxygen: Room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106, 18, p. 4581-4590

[47] G.K. Koyanagi, X. Zhao, V. Blagojevic, M.J.Y. Jarvis, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with methyl fluoride: periodicities reactivity. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 241, 2-3, p. 189-196

[48] V.V. Lavrov, V. Blagojevic, G.K. Koyanagi, G. Orlova, D.K. Bohme. Gas-phase oxidation and nitration of first-, second-, and third-row atomic cations in reactions with nitrous oxide: Periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108, 26, p. 5610-5624

[49] A. Shayesteh, V.V. Lavrov, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Reactions of Atomic Cations with Methane: Gas Phase Room-Temperature Kinetics and Periodicities in Reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113, 19, p. 5602-5611

[50] X. Zhao, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with methyl chloride - Periodicities in reactivity. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 2005, 83, 11, p. 1839-1846

[51] X. Zhao, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Reactions of methyl fluoride with atomic transition-metal and main-group cations: Gas-phase room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 36, p. 10607-10618

[52] K.L. Chen, S.J. Jiang. Determination of calcium, iron and zinc in milk powder by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 470, 2, p. 223-228

[53] C.Y. Ho, S.J. Jiang. Determination of Cr, Zn, Cd and Pb in milk powder by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 7, p. 688-692

[54] C.C. Chang, H.T. Liu, S.J. Jiang. Bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of silver and cadmium in samples in the presence of excess Zr, Nb and Mo. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 493, 2, p. 213-218

[55] P.C. Li, S.J. Jiang. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd, Hg and Pb in rice flour. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 495, 1-2, p. 143-150

[56] R.R.d.l.F.S. Remy, M.L.F. Sanchez, J.B.L. Sastre, A. Sanz-Medel. Determination of essential and toxic total elements in premature human milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-ORC-MS), using an octopôle reaction cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, 5, p. 616-622

[57] D.E. Nixon, K.R. Neubauer, S.J. Eckdahl, J.A. Butz, M.F. Burritt. Evaluation of a tunable bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer for the determination of selenium in serum and urine. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2003, 58, 1, p. 97-110

[58] D.E. Nixon, K.R. Neubauer, S.J. Eckdahl, J.A. Butz, M.F. Burritt. Evaluation of a tunable bandpass reaction cell for an inductively coupled plasma mass spectrometer for the determination of chromium and vanadium in serum and urine. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2002, 57, 5, p. 951-966

[59] C.C. Chery, K. De Cremer, R. Cornelis, F. Vanhaecke, L. Moens. Optimisation of ICP-dynamic reaction cell-MS as specific detector for the speciation analysis of vanadium at therapeutic levels in serum. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18, 9, p. 1113-1118

[60] D.E. Nixon, K.R. Neubauer, S.J. Eckdahl, J.A. Butz, M.F. Burritt. Comparison of tunable bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry with conventional inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of heavy metals in whole blood and urine. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2004, 59, 9, p. 1377-1387

[61] P. Heitland, H.D. Koster. Biomonitoring of 37 trace elements in blood samples from inhabitants of northern Germany by ICP-MS. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2006, 20, 4, p. 253-262

[62] C. Tanaselia, T. Frentiu, M. Ursu, M. Vlad, M. Chintoanu, E.A. Cordos, L. David, M. Paul, D. Gomoiescu. Fast method for determination of Cd, Cu, Pb, Se, and Zn in whole blood by DRC-ICP-MS using the simple dilution procedure. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2008, 2, 2, p. 99-107

[63] Y.R. Li, N.K. Pradhan, R. Foley, G.K.C. Low. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 2002, 57, 6, p. 1143-1153

[64] H. Louie, M. Wu, P. Di, P. Snitch, G. Chapple. Direct determination of trace elements in sea-water using reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 6, p. 587-591

[65] Y.L. Chang, S.J. Jiang. Determination of chromium in water and urine by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 12, p. 1434-1438

[66] H.T. Liu, S.J. Jiang. Determination of vanadium in water samples by reaction cell inductively coupled plasma quadripôle mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 5, p. 556-559

[67] C.Y. Ho, S.J. Jiang. Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of vanadium and chromium in soils. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2003, 58, 1, p. 63-70

[68] Y.L. Lee, C.C. Chang, S.J. Jiang. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in soil. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2003, 58, 3, p. 523-530

[69] D. Gunther, B. Hattendorf, A. Audetat. Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 9, p. 1085-1090

[70] L.J. Moens, F.F. Vanhaecke, D.R. Bandura, V.I. Baranov, S.D. Tanner. Elimination of isobaric interferences in ICP-MS, using ion-molecule reaction chemistry: Rb/Sr age determination of magmatic rocks, a case study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 9, p. 991-994

[71] M. Resano, E. Garcia-Ruiz, K.S. McIntosh, F. Vanhaecke. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23, 12, p. 1599-1609

[72] C.H. Yang, S.J. Jiang. Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadripôle mass spectrometry with dynamic reaction cell. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2004, 59, 9, p. 1389-1394

[73] M.B. Gomez, M.M. Gomez, M.A. Palacios. Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 404, 2, p. 285-294

[74] S. Tanner, C. Li, V. Vais, V. Baranov, D. Bandura. Chemical Resolution of Pu^+ from U^+ and Am^+ Using a Band-Pass Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*, 2004, 76, p. 3042-3048

[75] A. Gourgiotis, M. Granet, H. Isnard, A. Nonell, C. Gautier, G. Stadelmann, M. Aubert, D. Durand, S. Legand, F. Chartier. Simultaneous uranium/plutonium separation and direct isotope ratio measurements by using CO_2 as the gas in a collision/reaction cell based MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25, 12, p. 1939-1945

[76] C.F. Brown, P.E. Dresel, K.N. Geiszler, O.T. Farmer. Precise ruthenium fission product isotopic analysis using dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, p. 955-962

[77] M. Iglesias, N. Gilon, E. Poussel, J.M. Mermet. Evaluation of an ICP-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non-interfered

elements using the same gas conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 10, p. 1240-1247

[78] W. Castro, T. Trejos, B. Naes, J.R. Almirall. Comparison of high-resolution and dynamic reaction cell ICP-MS capabilities for forensic analysis of iron in glass. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 392, 4, p. 663-672

[79] D.R. Bandura, V.I. Baranov, A.E. Litherland, S.D. Tanner. Gas-phase ion-molecule reactions for resolution of atomic isobars: AMS and ICP-MS perspectives. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2006, 255, p. 312-327

[80] FLUIDAT® on the Net, mass flow and physical properties calculations. (référence du 11 juin 2012), Http://www.fluidat.com/default.asp

[81] S. Weyer, J. Schwieters. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 226, 3, p. 355-368

[82] N. Jakubowski, L. Moens, F. Vanhaecke. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1998, 53, 13, p. 1739-1763

[83] M.H. Nagaoka, T. Maitani. Speciation of Aluminium in Human Serum Investigated by HPLC/High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS): Effects of Sialic Acid Residues of the Carbohydrate Chain on the Binding Affinity of Aluminium for Transferrin. *Journal of Health Science*, 2009, 55, 2, p. 161-168

[84] U. Giessmann, U. Greb. High Resolution ICP-MS - A New Concept For Elemental Mass-Spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 350, 4-5, p. 186-193

[85] M.P. Field, R.M. Sherrell. Direct determination of ultra-trace levels of metals in fresh water using desolvating micronebulization and HR-ICP-MS: application to Lake Superior waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18, 3, p. 254-259

[86] P. Krystek, R. Ritsema. Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 265, 1, p. 23-29

[87] J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams. Fast and reliable determination of (ultra-)trace and/or spectrally interfered elements in water by sector field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, 4, p. 341-345

[88] J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams. Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370, 5, p. 544-552

[89] M. Bensimon, J. Bourquin, A. Parriaux. Determination of ultra-trace elements in snow samples by inductively coupled plasma source sector field mass spectrometry using ultrasonic nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, 6, p. 731-734

[90] P. Evans, C. Wolff-Briche, B. Fairman. High accuracy analysis of low level sulfur in diesel fuel by isotope dilution high resolution ICP-MS, using silicon for mass bias correction of natural isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 9, p. 964-969

[91] G.K. Koyanagi, V.V. Lavrov, V. Baranov, D. Bandura, S. Tanner, J.W. McLaren, D.K. Bohme. A novel inductively coupled plasma/selected-ion flow tube mass spectrometer for the

study of reactions of atomic and atomic oxide ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 194, 1, p. L1-L5

[92] M. Balcerzak. An overview of analytical applications of time of flight-mass spectrometric (TOF-MS) analyzers and an inductively coupled plasma-TOF-MS technique. *Analytical Sciences*, 2003, 19, 7, p. 979-989

[93] M.V. Pelaez, J.M. Costa-Fernandez, A. Sanz-Medel. Critical comparison between quadripôle and time-of-flight inductively coupled plasma mass spectrometers for isotope ratio measurements in elemental speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 8, p. 950-957

[94] A. Rowland, J.A. Holcombe. Evaluation and correction of isotope ratio inaccuracy on inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2009, 64, 1, p. 35-41

[95] H.G. Infante, K. Van Campenhout, R. Blust, F.C. Adams. Anion-exchange high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma-isotope dilution-time-of-flight mass spectrometry for speciation analysis of metal complexes with metallothionein isoforms in gibel carp (Carassius auratus gibelio) exposed to environmental metal pollution. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1121, 2, p. 184-190

[96] World's first triple-quad ICP-MS. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 33, p. IX-IX

[97] S.I. Gorelsky, V.V. Lavrov, G.K. Koyanagi, A.C. Hopkinson, D.K. Bohme. Effect of spin-surface crossing on the kinetics of sequential ligation of Ru^+ with ammonia in the gas phase at room temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105, 41, p. 9410-9414

[98] G.K. Koyanagi, V. Kapishon, D.K. Bohme, X.H. Zhang, H. Schwarz. Reactivity Pattern in the Room-Temperature Activation of NH_3 by the Main-Group Atomic Ions Ga^+, Ge^+, As^+ and Se^+. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 10, p. 1516-1521

[99] J.L. Rivail. *Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes*. Paris: CNRS Edition, 1999, p. 435

[100] C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models, Second Edition*. Chichester: John Wiley, 2004, p. 596

[101] Cours d'atomistique, liaison chimique et spectroscopie, Physique et Chimie, L3, Univsersité Pierre et Marie Curie, P. Chaquin. (référence du 12 juin 2012), http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/

[102] The Nobel Prize in Chemistry 1951. (référence du 11 juin 2102), http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1951/

[103] Biographical of Glenn T. Seaborg. (référence du 12 juin 2102), http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1951/seaborg.html

[104] G.N. Lewis. The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38, 4, p. 762-785

[105] I. Langmuir. The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 1919, 41, 6, p. 868-934

[106] V.I. Minkin. Glossary of terms used in theoretical organic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 1999, 71, 10, p. 1919-1981

[107] R.G. Pearson. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85, 22, p. 3533-3539

[108] R.G. Pearson. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, 1968, 45, 9, p. 581-587

[109] R.G. Pearson. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education*, 1968, 45, 10, p. 643-648

[110] G.T. De Jong, D.P. Geerke, A. Diefenbach, M. Sola, F.M. Bickelhaupt. Oxidative addition of the ethane C-C bond to Pd. An ab initio benchmark and DFT validation study. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26, 10, p. 1006-1020

[111] X.H. Lu, Y.H. Xu, H.B. Yu, W.R. Wu. Ab initio study on the mechanism of forming a Germanic hetero-polycyclic compound between alkylidenegermylene and ethylene. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109, 31, p. 6970-6973

[112] J. Lieacutevin, J. Demaison, M. Herman, A. Fayt, C. Puzzarini. Comparison of the experimental, semi-experimental and ab initio equilibrium structures of acetylene: Influence of relativisitic effects and of the diagonal Born-Oppenheimer corrections. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 134, 6, p. 064119 (064118 pp.)

[113] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1987, 12, p. S1-S19

[114] P. Chaquin. Petit divertissement de chimie-fiction : si on avait pu résoudre l'équation de Schrodinger, la chimie moderne n'aurait-elle pas été privée de précieux concepts ? *L'actualité chimique*, 2011, 356, p. 36-39

[115] R.j. Gillespi. The electron-pair repulsion model for molecular geometry. *Journal of Chemical Education*, 1970, 47, 1, p. 18-23

[116] R.J. Gillespie, R.S. Nyholm. Inorganic stereochemistry. *Quarterly Reviews*, 1957, 11, 4, p. 339-380

[117] L. Pauling. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 1931, 53, 4, p. 1367-1400

[118] E. Schrödinger An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical review*, 1926, 28, 6, p. 1049-1070

[119] W. Pauli. Uber den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei*, 1925, 31, 1, p. 765-783

[120] F. Hund. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei*, 1925, 33, 1, p. 345-371

[121] F. Hund. Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der seltenen. Erden. *Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei*, 1925, 33, 1, p. 855-859

[122] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii systematic studies interatomic distances halides chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32, SEP1, p. 751-767

[123] J.C. Slater. Atomic Shielding Constants. *Physical review*, 1930, 36, 1, p. 57-64

[124] S.F. Boys, F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 1970, 19, 4, p. 553-566

[125] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople. Self Consistent Molecular Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of SlaterType Atomic Orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 6, p. 2657-2664

[126] Gaussian 03, Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T.V. Jr., K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian Inc. Wallingford CT

[127] Gaussian 09, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[128] X.Y. Cao, M. Dolg. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115, 16, p. 7348-7355

[129] X.Y. Cao, M. Dolg. Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 2002, 581, p. 139-147

[130] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theoretica Chimica Acta*, 1993, 85, 6, p. 441-450

[131] L. Gagliardi, B.O. Roos. Quantum chemical calculations show that the uranium molecule U-2 has a quintuple bond. *Nature*, 2005, 433, 7028, p. 848-851

[132] G. Schaftenaar, J.H. Noordik. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2000, 14, 2, p. 123-134

[133] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD software -Visual Molecular Dynamics. *J. Molec. Graphics*, 1996, 14, p. 33-28

[134] NBO5.9 software, E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2009; http://www.chem.wisc.edu/~nbo5

[135] M. Born, J.R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 1927, 389, 20, p. 457-484

[136] J.C. Slater. The Theory of Complex Spectra. *Physical review*, 1929, 34, 10, p. 1293-1322

[137] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98, 7, p. 5648-5652

[138] C. Clavaguera, J.P. Dognon, P. Pyykko. Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: The contributions from relativity and 4f-shell hybridization. *Chemical Physics Letters*, 2006, 429, 1-3, p. 8-12

[139] N. Kaltsoyannis. Recent developments in computational actinide chemistry. *Chemical Society Reviews*, 2003, 32, 1, p. 9-16

[140] O.P. Oliveira Junior, J.E.S. Sarkis. Determination of impurities in uranium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) by the matrix matching method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 254, 3, p. 519-526

[141] K. Satyanarayana, S. Durani. Separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometric (ICP-OES) determination of trace impurities in nuclear grade uranium oxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 285, 3, p. 659-665

[142] V.C. Adya, A. Sengupta, B.A. Dhawale, B. Rajeswari, S.K. Thulasidas, S.V. Godbole. Recovery of americium from analytical solid waste containing large amounts of uranium, plutonium and silver. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 291, 3, p. 843-848

[143] S. Burger, L.R. Riciputi, D.A. Bostick. Determination of impurities in uranium matrices by time-of-flight ICP-MS using matrix-matched method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 274, 3, p. 491-505

[144] A. Sengupta, M.J. Kulkarni, S.V. Godbole. Analytical application of DHOA for the determination of trace metallic constituents in U based fuel materials by ICP-AES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, 289, 3, p. 961-965

[145] L.S. Huang, K.C. Lin. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2001, 56, 1, p. 123-128

[146] F. Bianchi, M. Careri, M. Maffini, A. Mangia, C. Mucchino. Use of experimental design for optimisation of the cold plasma ICP-MS determination of lithium, aluminum and iron in soft drinks and alcoholic beverages. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17, 3, p. 251-256

[147] C. Ingle, N. Langford, L. Harvey, J.R. Dainty, C. Armah, S. Fairweather-Tait, B. Sharp, H. Crews, M. Rose, J. Lewis. Development of a high-resolution ICP-MS method, suitable for the measurement of iron and iron isotope ratios in acid digests of faecal samples from a human nutrition study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 11, p. 1498-1501

[148] S. Yenisoy-Karakas. Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. *Food Chemistry*, 2012, 132, 3, p. 1555-1561

[149] T. Arnold, J.N. Harvey, D.J. Weiss. An experimental and theoretical investigation into the use of H-2 for the simultaneous removal of ArO+ and ArOH+ isobaric interferences during Fe isotope ratio analysis with collision cell based Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2008, 63, 6, p. 666-672

[150] V. Dufailly, L. Noel, T. Guerin. Determination of chromium, iron and selenium in foodstuffs of animal origin by collision cell technology, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after closed vessel microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 565, 2, p. 214-221

[151] M. Niemela, P. Peramaki, H. Kola, J. Piispanen. Determination of arsenic, iron and selenium in moss samples using hexapôle collision cell, inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 493, 1, p. 3-12

[152] F. Vanhaecke, L. Balcaen, G. De Wannemacker, L. Moens. Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the measurement of Fe isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 8, p. 933-943

[153] S.F. Boulyga, J.S. Becker. ICP-MS with hexapôle collision cell for isotope ratio measurements of Ca, Fe, and Se. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370, 5, p. 618-623

[154] S.F. Boulyga, H.J. Dietze, J.S. Becker. Performance of ICP-MS with hexapôle collision cell and application for determination of trace elements in bio-assays. *Mikrochimica Acta*, 2001, 137, 1-2, p. 93-103

[155] J.E. Fulford, D.J. Douglas. Ion kinetic energies in inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). *Applied Spectroscopy*, 1986, 40, 7, p. 971-974

[156] S.D. Tanner. Plasma temperature from ion kinetic energies and implications for the source of diatomic oxide ions in inductevely coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1993, 8, 6, p. 891-897

[157] H. Niu, R.S. Houk. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1996, 51, 8, p. 779-815

[158] N. Jakubowski, D. Stuewer, B.J. Raeymaekers, J.A.C. Broekaert. Study of plasma potential effects in 40MHz inductively coupled plasma spectrometry system. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1989, 44, 2, p. 219-228

[159] S. Umpierrez, T. Trejos, K. Neubauer, J. Almirall. Determination of iron in glass by solution and laser ablation DRC-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 2006, 27, 3, p. 76-79

[160] G.K. Koyanagi, V.I. Baranov, S.D. Tanner, D.K. Bohme. An inductively coupled plasma/selected-ion flow tube mass spectrometric study of the chemical resolution of isobaric interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, p. 1207-1210

[161] D.W. Koppenaal, G.C. Eiden, C.J. Barinaga. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, 5, p. 561-570

[162] A.J.B. Cotta, J. Enzweiler. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24, 10, p. 1406-1413

[163] L. Balcaen, I. Geuens, L. Moens, F. Vanhaecke. Determination of ultra-trace amounts of Fe in $AgNO_3$ solutions by means of isotope dilution analysis applying an inductively coupled plasma mass spectrometer equipped with a dynamic reaction cell. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 377, 6, p. 1020-1025

[164] D. MacDougall, C.W. B. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Analytical Chemistry*, 1980, 52, 14, p. 2242-2249

[165] E. McCurdy, G. Woods. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19, 5, p. 607-615

[166] S. Chiodo, O. Kondakova, M.D. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, A. Irigoras, J.M. Ugalde. Theoretical study of two-state reactivity of transition metal cations: The difficult case of iron ion interacting with water, ammonia, and methane. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108, 6, p. 1069-1081

[167] A. Quemet, R. Brennetot, E. Chevalier, E. Prian, A.-L. Laridon, C. Mariet, P. Fichet, I. Lazsak, F. Goutelard. Analysis of Twenty-five Impurities in Uranium Matrix by ICP-MS with Iron Measurement Optimized by using Reaction Collision Cell, Cold Plasma or Medium Resolution. *Talanta*, 2012, In Press, Accepted Manuscript

[168] D. Caraiman, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of transition-metal ions with hexafluorobenzene: Room-temperature kinetics and periodicities in reactivity. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108, 6, p. 978-986

[169] P. Cheng, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of atomic lanthanide cations with sulfur hexafluoride: Periodicity in reactivity. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 19, p. 7856-7863

[170] M.J.Y. Jarvis, V. Blagojevic, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Nitrogen dioxide reactions with atomic lanthanide cations and their monoxides: gas-phase kinetics at room temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12, 18, p. 4852-4862

[171] V. Blagojevic, E. Flaim, M.J.V. Jarvis, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Nitric oxide as an electron donor, an atom donor, an atom acceptor, and a ligand in reactions with atomic

transition-metal and main-group cations in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109, 49, p. 11224-11235

[172] J.K. Gibson. Role of atomic electronics in f-element bond formation: Bond energies of lanthanide and actinide oxide molecules. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107, 39, p. 7891-7899

[173] V. Blagojevic, E. Flaim, M.J.Y. Jarvis, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme. Gas-phase reactions of nitric oxide with atomic lanthanide cations: Room-temperature kinetics and periodicity in reactivity. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2006, 249, p. 385-391

[174] H.H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schroder, H. Schwarz. Gas-phase reactivity of lanthanide cations with hydrocarbons. *Organometallics*, 1995, 14, 2, p. 992-999

[175] C.S. Kim, C.K. Kim, P. Martin, U. Sansone. Determination of Pu isotope concentrations and isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry: a review of analytical methodology. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22, 7, p. 827-841

[176] M.W. Huntley. Sequential separation of americium, curium, plutonium, neptunium and uranium in various matrices from the electrometallurgic treatment of spent-nuclear fuel. *Radiochimica Acta*, 2001, 89, 10, p. 605-612

[177] J.I.G. Alonso, F. Sena, P. Arbore, M. Betti, L. Koch. Determination of fission products and actinides in spent nuclear fuels by isotope dilution ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1995, 10, 5, p. 381-393

[178] J.B. Schilling, J.L. Beauchamp. Hydrocarbon activation by gas-phase lanthanide cations - interaction of Pr^+, Eu^+ and Gd^+ with small alkanes, cycloalkanes and alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110, 1, p. 15-24

[179] W.P. Ma, Y.C. Wang, L.L. Lv, Y.Z. Jin, J.Y. Nian, D.F. Ji, C.L. Wang, M.J. La, X.B. Wang, Q. Wang. A theoretician's view of the Ce(+) mediated activation of the N-H bond in ammonia. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 977, 1-3, p. 69-77

[180] A. Matsuda, H. Mori. Theoretical study of lanthanide mono cation-mediated C-F bond activation. *Chemical Physics*, 2011, 380, 1-3, p. 48-53

[181] N. Russo, E. Sicilia. Reaction of Sc^+ (D-1, D-3) with H_2O, NH_3, and CH_4: A density functional study. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123, 11, p. 2588-2596

[182] Y. Nakao, T. Taketsugu, K. Hirao. Theoretical study of ammonia activation by M+ (M=Sc, Ni, Cu). *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110, 22, p. 10863-10873

[183] H.H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz. Gas-phase reactivity of lanthanide cations with fluorocarbons: C-F versus C-H and C-C bond activation. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118, 41, p. 9960-9965

[184] J.M. Carretas, A.P. de Matos, J. Marcalo. Gas-phase reactivity of rare earth cations with phenol: Competitive activation of C-O, O-H, and C-H bonds. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1998, 9, 10, p. 1035-1042

[185] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz. Mechanistic Aspects and Elementary Steps of N-H Bond Activation of Ammonia and C-N Coupling Induced by Gas-Phase Ions: A Combined Experimental/Computational Exercise. *Chemistry-a European Journal*, 2012, 18, 1, p. 40-49

[186] H. Schwarz. Relativistic effects in gas-phase ion chemistry: An experimentalist's view. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, 42, 37, p. 4442-4454

[187] C. Musikas, C. Cuillerdier, J. Livet, A. Forchioni, C. Chachaty. Azide Interaction with 4f and 5f Ions in Aqueous Solutions. 1. Trivalent Ions. *Inorganic Chemistry*, 1983, 22, 18, p. 2513-2518

[188] A. Bhattacharyya, T.K. Ghanty, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda. Selective Americium(III) Complexation by Dithiophosphinates: A Density Functional Theoretical Validation for Covalent Interactions Responsible for Unusual Separation Behavior from Trivalent Lanthanides. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50, 9, p. 3913-3921

[189] D.E. Clemmer, L.S. Sunderlin, P.B. Armentrout. Ammonia activation by Sc^+ and Ti^+ - electronic and translational energy-dependence. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94, 7, p. 3008-3015

[190] S.W. Buckner, J.R. Gord, B.S. Freiser. Gas-phase chemistry of transition metal-imido and metal-nitrene ion complexes addition of N-H bonds in NH_3 and transfer of NH from a metal center to an alkene. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110, 20, p. 6606-6612

[191] O. Eisenstein, L. Maron. DFT studies of some structures and reactions of lanthanides complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 647, 1-2, p. 190-197

[192] P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, R. Spezia. Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50, 10, p. 4572-4579

[193] P.B. Armentrout, L.F. Halle, J.L. Beauchamp. Periodic Trends in Transition Metal-Hydrogen, Metal-Carbon, and Metal-Oxygen Bond Dissociation Energies. Correlation with Reactivity and Electronic Structure. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103, 21, p. 6501-6502

[194] M.A. Tolbert, J.L. Beauchamp. Activation of Carbon-Hydrogen and Carbon-Carbon Bonds by Transition-Metal Ions in the Gas Phase. Exhibition of Unique Reactivity by Scandium Ions. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106, 26, p. 8117-8122

[195] Y. Huang, M.B. Wise, D.B. Jacobson, B.S. Freiser. Gas-Phase Reactions of Yttrium and Lanthanum Ions with Alkanes by Fourier Transform Mass Spectrometry. *Organometallics*, 1987, 6, 2, p. 346-354

[196] M.D.C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia. Density functional study of ammonia activation by late first-row transition metal cations. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43, 16, p. 4944-4952

[197] S. Ye. Ab-initio study on the rection $Sc^+ + NH_3 \rightarrow ScNH^+ + H_2$. *Theochem-Journal of Molecular Structure*, 1995, 357, 1-2, p. 147-152

[198] S. Ye, S.S. Dai. Ab initio study on the reaction of $Y^+ + NH_3 \rightarrow Y^+NH + H_2$. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1996, 59, 5, p. 421-426

[199] H. Schwarz. On the spin-forbiddeness of gas-phase ion-molecule reactions: a fruitful intersection of experimental and computational studies. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 237, 1, p. 75-105

[200] A. Mavridis, F.L. Herrera, J.F. Harrison. Electronic and Geometric Structures of +ScNH2 and +ScNH3. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95, p. 6854-6859

[201] M.F.A. Hendrickx, S. Clima. Electronic structure of the MNH_2 (+) (M = Sc-Cu) complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 46, p. 12629-12635

[202] L. Hui-Zhen, W. Yong-Cheng, G. Zhi-Yuan, Z. Qing-Li, W. Qing-Yun, S. Yu-Bing. The theoretical investigation on gas-phase chemistry of YNH^+ with propene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008, 866, p. 5-10

[203] C. Møller, M.S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical review*, 1934, 46, 7, p. 618-622

[204] J.A. Pople, M. Headgordon, K. Raghavachari. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *Journal of Chemical Physics*, 1987, 87, 10, p. 5968-5975

[205] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, 77, 18, p. 3865-3868

[206] C. Adamo, V. Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108, 2, p. 664-675

[207] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123, 16, p. 161103

[208] J.M. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 2003, 91, 14, p. 146401

[209] T. Van Voorhis, G.E. Scuseria. A novel form for the exchange-correlation energy functional. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 109, 2, p. 400-410

[210] H.L. Schmider, A.D. Becke. Optimized density functionals from the extended G2 test set. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108, 23, p. 9624-9631

[211] Y. Zhao, D.G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120, 1-3, p. 215-241

[212] Y. Zhao, D.G. Truhlar. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 125, 19, p. 18

[213] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120, 18, p. 8425-8433

[214] A.J. Cohen, N.C. Handy. Dynamic correlation. *Molecular Physics*, 2001, 99, 7, p. 607-615

[215] Y. Jeanvoine, R. Spezia. Cu2+ binding chalcogen-chalcogen bridges: A problematic case for DFT. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 2010, 954, 1-3, p. 7-15

[216] C. Gonzalez, H.B. Schlegel. An improved algorithm for reaction-path fallowing. *Journal of Chemical Physics*, 1989, 90, 4, p. 2154-2161

[217] D.G. Truhlar, M.S. Gordon. From force-fields to dynamics - classical and quantal paths. *Science*, 1990, 249, 4968, p. 491-498

[218] A. Quemet, P. Vitorge, A. Cimas, S. Liu, J.Y. Salpin, C.J. Marsden, J. Tortajada, L. Gagliardi, R. Spezia, M.-P. Gaigeot, R. Brennetot. Reactivity of Lanthanoid Mono-Cations with Ammonia: a Combined Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Computational Investigation. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, Submitted, p.

[219] T. Baer, W.L. Hase. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments* Oxford: Oxford University Press, USA 1996, p. 448

[220] T. Baer, P.M. Mayer. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculations in mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1997, 8, 2, p. 103-115

[221] L. Zhu, W.L. Hase. Comparison of models for calculating the RRKM unimolecular rate constant k(E, J). *Chemical Physics Letters*, 1990, 175, 1-2, p. 117-124

[222] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. York: Harper-Collins Publishers New, 1976, p. 640

[223] J.D. Cox. Notation for states and processes, significance of the word standard in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions. *Pure and Applied Chemistry*, 1982, 54, 6, p. 1239-1250

[224] T.J. Lee, P.R. Taylor. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1989, p. 199-207

[225] B. Siboulet, C.J. Marsden, P. Vitorge. What can quantum chemistry tell us about Pa(v) hydration and hydrolysis? *New Journal of Chemistry*, 2008, 32, 12, p. 2080-2094

[226] P. Pyykko. Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, 1988, 88, 3, p. 563-594

[227] M. Dolg. *Lanthanides and Actinides*. Encyclopedia of Computational Chemistry: John Wiley & Sons., 1998, p. 9

[228] A. Quemet, R. Brennetot, J.Y. Salpin, A. Cimas, M. C., J. Tortajada, P. Vitorge. How can f-Block Mono-Cations Behave as Mono-Cations of d-Block Transition Metals? *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, accepted, p.