

Le but du travail présenté dans ce mémoire a été aussi bien de contribuer à une meilleure connaissance des processus liés à l'émission ionique en MALDI, que d'apporter quelques éléments de réflexion pour l'élaboration de spectromètres plus performants. La spectrométrie de masse par temps de vol associée à la désorption laser assistée par matrice s'est avérée un outil très compétitif.

Nous avons mis en évidence le phénomène d'émission préférentielle du côté laser et mesuré les vitesses radiales ainsi que l'angle d'émission pour des masses allant de 1000u à 24000u environ. Les ions de protéine sont émis avec un angle moyen de  $30^\circ$  et une vitesse radiale de 430m/s pour une vitesse axiale de 750m/s (cf. réf. 8 Chap. III). Les ions de matrice sont émis avec un angle moyen de  $50^\circ$  et une vitesse radiale moyenne de 1300m/s pour une vitesse axiale de 1140m/s (Idem). Cet effet, constaté sur des micro-cristaux, a été également observé par d'autres équipes sur des monocristaux.

Nous pensons qu'au moment de l'émission, les deux types de molécules évoluent en un jet unique. Pendant cet intervalle de temps, leur recouvrement permet l'ionisation des molécules hôtes par les molécules de matrice déjà excitées. Après cela, les deux types de molécules se séparent et sont détectés à des angles moyens différents. Ces observations apportent des éléments nouveaux. Cependant, un modèle contenant une description complète reste à imaginer et à définir.

Nous avons, par ailleurs, passé en revue la méthode en elle-même. Nous avons introduit le concept de matrice ainsi que les différents critères du choix de ce matériau. Les principaux paramètres tels que l'irradiance laser, la procédure de préparation des échantillons et le choix de la matrice ont une influence notable et variable sur des grandeurs telles que la résolution apparente, la reproductibilité des spectres, la forme et le type des pics ou la métastabilité des ions émis. Cette dernière est d'une importance toute particulière. Des applications telles que l'analyse de structure nécessitent que les ions émis se fragmentent ou s'associent avec certaines espèces pour pouvoir les caractériser alors qu'une mesure précise de la masse d'un composé inconnu requiert le minimum de décompositions possibles.

L'utilisation de la méthode MALDI, limitée à quelques équipes de recherche au début des années 90, est devenue actuellement un standard incontournable de la spectrométrie de masse des grosses molécules. Les recherches menées en ce sens sur la structure de molécules complexes (ADN, ARN) lui assurent une place de choix dans ce domaine. Notre travail a contribué à mieux cerner le processus d'émission MALDI et à améliorer, dans le futur, les instruments qui en seront équipés.