

Ecole doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France

THÈSE

Présentée à l'Université Paris Diderot – Paris 7

U.F.R. de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de Docteur en Sciences

Par

François GAIE-LEVREL

**Développement d'un instrument d'analyse physico-chimique en temps réel
pour l'étude de la fraction organique de l'aérosol atmosphérique :
SPLAM – Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry**

Thèse dirigée par Martin Schwell et Emilie Perraudin

Soutenue le 28 avril 2009

Commission d'examen

M. Robert	Professeur (Université Paris Diderot - Paris 7)	: Président
T. Baer	Professeur (Université de Caroline du Nord)	: Rapporteur
C. George	Directeur de recherche CNRS (Université de Lyon)	: Rapporteur
E. Villenave	Professeur (Université de Bordeaux)	: Examineur
S. Gallavardin	Docteur, (Johannes Gutenberg University Mainz)	: Examineur
M. Schwell	Maître de conférence (Université Paris Diderot - Paris 7)	: Directeur de thèse
E. Perraudin	Maître de conférence (Université Paris Diderot - Paris 7)	: Co-directrice de thèse

Remerciements

Je souhaite remercier Jean-Marie Flaud, directeur du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire afin d'effectuer ce travail de thèse.

Je souhaite également remercier Jean-Paul Quisefit pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour en avoir dirigé la première année.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Martin Schwell et Emilie Perraudin pour avoir repris la direction et la co-direction de ma thèse et surtout pour avoir suivi ce travail avec rigueur et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres de mon jury : Tomas Baer et Christian George d'avoir accepté de juger ce travail ; Eric Villenave et Stéphane Gallavardin d'avoir accepté de l'examiner ; et Marc Robert d'avoir accepté de le présider.

Un grand merci au département technique du LISA et plus spécifiquement à Sébastien Perrier, Noël Grand, et Cyril Pennanech pour leurs développements électroniques et le soutien technique qu'ils ont su m'apporter tout au long de ce développement instrumental.

Je souhaite adresser un grand remerciement supplémentaire à Sébastien pour son soutien tant moral que technique et pour les nombreuses (longues) discussions constructives liées à ce travail.

Merci à Michel Attoui, qui a su répondre à mes nombreuses questions avec une grande disponibilité, ainsi que pour ses nombreux prêts d'instruments qui m'ont aidé à réaliser les montages expérimentaux utilisés dans ce travail.

Merci à Rémi Losno pour son aide et son soutien électronique au cours de ce travail.

Merci à David Clainquart pour son aide technique tant pour ce travail de thèse que pour les enseignements que j'ai pu dispenser.

Merci à Xiaoliang Wang pour sa disponibilité et son aide à la compréhension de son modèle.

Un grand merci à tous les personnels du laboratoire, qu'ils soient stagiaires, thésards, post-doctorants et permanents. Je remercie profondément mon ex-équipe GEAIME et plus particulièrement Karine, Emilie, Sylvain, Rodolphe et Jean-Michel pour m'avoir fait découvrir les joies du QPUC et pour les agréables pauses cafés partagées.

Merci à ma nouvelle équipe MEREIA pour leur accueil, les nombreuses discussions abordées, leurs commentaires et leur soutien. Merci à Bénédicte, Yasmine, Aurélie, Agnès, Hélène, Régine, Joëlle, Junnan, Killian, Aline, ... pour la bonne humeur et l'atmosphère de sympathie qu'ils ont su instaurer en permanence.

Merci à Jean-François Doussin pour son soutien et ses encouragements permanents.

Et enfin je tiens à remercier Amélie, ma femme, pour m'avoir soutenu et encouragé tout au long de ces quatre années, chose qui n'est pas facile, ainsi que mes deux enfants, Apolline et Arthur, pour leurs joies et leurs rires permanents.

En essayant continuellement on finit par réussir. Donc :
Plus ça rate, plus on a de chances que ça marche.
Devise Shadok

Table des matières

TABLE DES FIGURES.....	7
TABLE DES TABLEAUX	15
LISTE D'ABREVIATIONS.....	17
INTRODUCTION.....	19
PARTIE I – CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....	25
I.1 LES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES : SOURCES, PUIITS, COMPOSITIONS ET IMPACTS.....	27
<i>I.1.1 Sources et puits des aérosols</i>	<i>28</i>
<i>I.1.2 La composition chimique des aérosols</i>	<i>29</i>
I.1.2.1 La fraction inorganique des aérosols.....	29
I.1.2.2 La fraction organique des aérosols ou Matière Organique Particulaire (MOP)	30
<i>I.1.2.2.α - La fraction organique d'origine primaire</i>	<i>30</i>
<i>I.1.2.2.β - La fraction organique d'origine secondaire (AOS)</i>	<i>31</i>
<i>I.1.3 Impacts des aérosols.....</i>	<i>32</i>
I.1.3.1 Les impacts sur le climat	32
<i>I.1.3.1.α - L'impact direct sur le climat</i>	<i>32</i>
<i>I.1.3.1.β - L'impact indirect sur le climat.....</i>	<i>33</i>
I.1.3.2 L'impact sur la santé	34
I.1.3.3 L'impact sur les écosystèmes.....	37
I.1.3.4 L'impact sur le patrimoine bâti	38
I.1.3.5 L'impact sur la visibilité.....	38
I.2 L'AEROSOL ORGANIQUE SECONDAIRES (AOS).....	40
<i>I.2.1 Les précurseurs gazeux d'AOS.....</i>	<i>40</i>
I.2.1.1 Les COV biogéniques (COVB).....	41
I.2.1.2 Les COV anthropiques (COVA)	42
<i>I.2.2 La réactivité en phase gazeuse des COV</i>	<i>43</i>
<i>I.2.3 La formation des AOS par nucléation.....</i>	<i>46</i>
<i>I.2.4 Le vieillissement des AOS.....</i>	<i>47</i>
I.3 L'ANALYSE « OFF-LINE » DE LA FRACTION ORGANIQUE	50
<i>I.3.1 Méthodes de prélèvement sur filtre et d'extraction</i>	<i>50</i>
<i>I.3.2 L'analyse de la fraction organique.....</i>	<i>51</i>
I.3.2.1 La spéciation et l'analyse EC/OC	51
I.3.2.2 L'analyse fonctionnelle	52
I.3.2.3 La spéciation moléculaire	53
PARTIE II – ETAT DE L'ART DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE A AEROSOLS (SMA).....	59
II.1 PRINCIPES GENERAUX DE FONCTIONNEMENT	61
II.2 LES TECHNIQUES D'INTRODUCTION DES PARTICULES	65
<i>II.2.1 Description, avantages et inconvénients des trois principaux types d'entrées</i>	<i>66</i>
II.2.1.1 Transmission et divergence du faisceau de particules	66
II.2.1.2 Influence de la forme des particules.....	70
<i>II.2.2 Les lentilles aérodynamiques</i>	<i>72</i>
II.3 LA DETECTION DES PARTICULES	74
<i>II.3.1 La détection chimique</i>	<i>74</i>
<i>II.3.2 La détection optique.....</i>	<i>75</i>

II.4 LA VAPORISATION ET L'IONISATION DES PARTICULES	85
II.4.1 La vaporisation et l'ionisation simultanée (LDI)	85
II.4.2 La vaporisation et l'ionisation découplée	89
II.4.2.1 La vaporisation thermique	90
II.4.2.2 La vaporisation laser	93
II.4.2.3 Les techniques d'ionisation	95
II.5 L'ANALYSE EN MASSE	101
II.5.1 Les analyseurs quadripolaires	101
II.5.2 La trappe ionique	103
II.5.3 Les analyseurs à temps de vol	104
II.5.3.1 Correction de la distribution spatiale initiale σ_x des ions : Les conditions Wiley et McLaren.	107
II.5.3.2 Correction de la distribution en énergie cinétique initiale σ_e des ions	109
II.5.3.3 Correction de la distribution temporelle σ_{t0} des ions : durée de l'impulsion d'ionisation	113
II.6 L'ANALYSE DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES PAR SMA	114
II.6.1 Les études de terrain	114
II.6.1.1 Etudes de terrain avec l'AMS Aerodyne	116
II.6.1.2 Etudes de terrain avec l'ATOFMS TSI	117
II.6.2 Les études de laboratoire	117
II.6.2.1 L'analyse de la fraction inorganique	117
II.6.2.2 L'analyse de la fraction organique	118
II.7 CONCLUSION ET ENJEU D'UN NOUVEAU DEVELOPPEMENT	121
PARTIE III – RESULTATS ET DISCUSSIONS	125
III.1 ETUDE PRELIMINAIRE DE L'IONISATION DISSOCIATIVE DE COMPOSES GAZEUX D'INTERET ATMOSPHERIQUE	127
III.1.1 Méthodologie	128
III.1.1.1 Montage expérimental	128
III.1.1.2 Energie d'ionisation et d'apparition de photofragments : discussions théoriques préliminaires	130
III.1.2 Résultats d'études de l'ionisation dissociative de composés gazeux	133
III.1.2.1 Etude du phthaldialdéhyde en phase gazeuse	134
III.1.2.2 Etude de l'acide phtalique en phase gazeuse	135
III.2 L'INSTRUMENT SPLAM : DEVELOPPEMENT, CALIBRATION, CARACTERISATION DES PERFORMANCES ET EXPERIENCES DE VALIDATION	137
III.2.1 Le système d'introduction des particules	140
III.2.1.1 Détermination des dimensions du système de lentilles aérodynamiques	140
III.2.1.2 Modélisations des performances	142
III.2.1.2. α Modélisation de la divergence du faisceau de particules	142
III.2.1.2. β Modélisation de la transmission du système de lentilles aérodynamiques	144
III.2.1.2. γ Modélisation des vitesses axiales terminales des particules	145
III.2.1.3 Description du système de lentilles aérodynamiques usiné	146
III.2.2 La chambre de détection optique	149
III.2.2.1 Choix technologiques et description technique	149
III.2.2.2 Production de particules	155
III.2.2.3 La calibration de la détection optique	159
III.2.2.3. α Courbes de calibration expérimentales	160
III.2.2.3. β Comparaison entre calibration expérimentale et vitesses calculées des particules	168
III.2.2.3. γ Intensités de lumière diffusée et largeurs d'impulsions	173
III.2.2.3. δ Détermination de la limite de détection en taille de la détection optique	185
III.2.2.4 Conclusions	188

III.2.3 Les étapes de vaporisation/ionisation	190
III.2.3.1 Détails techniques de la source d'ion du TOF-MS	190
III.2.3.2 La vaporisation/ionisation simultanée : le mode LDI	191
<i>III.2.3.2.α Détails techniques du laser de vaporisation/ionisation</i>	<i>191</i>
<i>III.2.3.2.β Configuration et caractérisation du faisceau laser de vaporisation/ionisation.....</i>	<i>192</i>
III.2.3.3 La vaporisation et l'ionisation découplée : La thermodésorption.....	199
<i>III.2.3.3.α Détails techniques.....</i>	<i>199</i>
<i>III.2.3.3.β Calibration en température et réglages du thermodésorbeur.....</i>	<i>201</i>
III.2.4 Le spectromètre de masse à temps de vol.....	206
III.2.4.1 Amélioration et optimisation de la résolution du TOF-MS	206
<i>III.2.4.1.α Les conditions de Wiley et McLaren</i>	<i>206</i>
<i>III.2.4.1.β L'extraction des ions par impulsions retardées.....</i>	<i>207</i>
III.2.4.2 La calibration en masse du TOF-MS	210
III.2.4.3 Caractérisation du TOF-MS pour l'analyse de composés en phase gazeuse.....	211
<i>III.2.4.3.α Montage expérimental.....</i>	<i>211</i>
<i>III.2.4.3.β Caractérisation de l'ionisation REMPI.....</i>	<i>213</i>
<i>III.2.4.3.γ Détermination de la limite de détection en phase gazeuse du TOF-MS.....</i>	<i>215</i>
III.2.5 Synchronisation en temps réel de la chambre de détection optique à l'étape de vaporisation/ionisation	219
III.2.6 Premières applications de SPLAM	221
III.2.6.1 La chambre de simulation atmosphérique CESAM.....	221
III.2.6.2 Expériences en mode thermodésorption (TD)	222
<i>III.2.6.2.α Expériences menées avec le Dioctylphthalate (DOP).....</i>	<i>223</i>
<i>III.2.6.2.β Expériences menées avec des AOSA et des particules d'acide o-toluique.....</i>	<i>224</i>
III.2.6.3 Expériences en mode LDI.....	227
<i>III.2.6.3.α Etude de faisabilité du processus de vaporisation/ionisation simultanée sans synchronisation</i>	<i>227</i>
<i>III.2.6.3.β Etude de faisabilité du processus de vaporisation/ionisation simultanée avec synchronisation</i>	<i>229</i>
<i>III.2.6.3.γ L'analyse d'AOSA individuels produits par ozonolyse de l'indène</i>	<i>233</i>
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	243
RÉFÉRENCES.....	251

Table des Figures

Partie I

Figure I.1 : Les différents modes de l'aérosol atmosphérique (Renoux et Boulaud, 1998).....	27
Figure I.2 : Schéma de l'appareil respiratoire humain (d'après Oberdörster et al., 2005).	36
Figure I.3 : Photographie de la ville de Pittsburgh illustrant la diminution de la visibilité lors de fortes concentrations en aérosol, (A) 2 juillet 2001, $PM_{2,5} = 45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, (B) 18 juillet 2001, $PM_{2,5} = 4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zhang, 2005a).	39
Figure I.4 : Oxydation des COV dans l'atmosphère (d'après Atkinson et Arey, 2003).....	44
Figure I.5 : Mécanisme simplifié de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Kroll et Seinfeld, 2008).	45
Figure I.6 : Spectre de masse d'AOS issus de la photooxydation du triméthylbenzène obtenu par ionisation laser. Présence de polymères entre les masses 480 et 530 (Kalberer et al., 2004).....	48
Figure I.7 : Exemple d'un thermogramme d'un échantillon de poussière de roche et de particules Diesel (d'après Birch et Cary, 1996).	52
Figure I.8 : Structures et noms de produits d'oxydations majeurs détectés lors de l'oxydation de l' α pinène par l'ozone (Winterhalter et al., 2003).....	55
Figure I.9 : Composés quantifiés lors de l'analyse off-line par TD-GC x GC-TOF-MS d'un AOS formé en chambre de simulation par photo-oxydation du toluène (d'après Hamilton et al., 2005).....	56

Partie II

Figure II.1 : Les quatre étapes clefs du fonctionnement d'un spectromètre de masse à aérosols et les différentes configurations envisageables (d'après Jimenez, 2005).....	62
Figure II.2 : Taux d'analyse (<i>hit rate</i>) et distribution en nombre de particules détectées en fonction de leurs diamètres aérodynamiques d_{aev} , (Su et al., 2004).....	63
Figure II.3 : Simulation de trajectoires pour des particules de 30 nm au sein d'un système de lentille aérodynamique (Wang et al., 2005b).	69
Figure II.4 : Schéma d'un système de lentille aérodynamique (d'après Wang et McMurry, 2006a).....	72
Figure II.5 : Détection chimique de particules par vaporisation/ionisation (d'après Johnston, 2000).....	74
Figure II.6 : Les différentes configurations de détection optique, de détermination de la taille et de synchronisation (d'après Johnston, 2000).	75
Figure II.7 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du diamètre de la particule et de l'angle θ de détection pour une longueur d'onde donnée (Renoux et Boulaud, 1998)....	77
Figure II.8 : Variation de l'intensité diffusée normés par rapport à l'intensité maximale dans deux dimensions pour des particules de 100, 180 et 800 nanomètres à une longueur d'onde de 532 nm (Echelle linéaire) (Calculs menés avec le logiciel Mieplot V3501)...	78
Figure II.9 : Variation du logarithme de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de détection pour des particules de 100, 180 et 800 nanomètres à une longueur d'onde de 532 nm (Calculs menés avec le logiciel Mieplot V3501).	79
Figure II.10 : Exemple de coïncidence au sein d'une détection optique en configuration C...	83
Figure II.11 : Détection d'une particule (P_3) sans coïncidence au sein d'une détection optique en configuration C.	83

Figure II.12 : Schéma d'une source à impact électronique (d'après Hoffmann et Stroobant, 2002).....	97
Figure II.13 : Plusieurs schémas d'absorption multiphotonique, (A) (1+1)-REMPI, (B) two-colour excitation, (C) (1+1+1)-REMPI, (D) ionisation multiphotonique.....	100
Figure II.14 : Schéma d'un quadripôle	102
Figure II.15 : (A) Zones de stabilités théoriques des quadripôles, (B) droite de fonctionnement d'un analyseur quadripolaire.....	103
Figure II.16 : Configuration linéaire d'un spectromètre de masse à temps de vol.	104
Figure II.17 : Les galettes à microcanaux ou détecteur "MCP"	105
Figure II.18 : (A) Extraction des ions en une étape au sein d'un analyseur à temps de vol ; (B) Extraction des ions dans les conditions de Wiley et McLaren au sein d'un analyseur à temps de vol, s : région d'extraction, d : région d'accélération, D : région de vol libre.....	107
Figure II.19 : TOF-MS à réflectron à une étape.....	110
Figure II.20 : Comparaison des résolutions de quatre version de l'AMS Aerodyne (d'après DeCarlo et al., 2006).	111
Figure II.21 : Comparaison de l'extraction continue et pulsée des ions (d'après Hoffmann et Stroobant, 2002).	112
Figure II.22 : Spectres de masse obtenus par l'AMS Aerodyne (d'après Lanz et al., 2007)..	116
Figure II.23 : Spectres de masse de particules individuelles d'AOS obtenus par ozonolyse du cyclohexène, (A) Spectre de masse positif, (B) Spectre de masse négatif (Narukawa et al., 2007).....	119
Figure II.24 : Intérêt des méthodes de mesure de la composition de l'aérosol : EC/OC=Carbone Organique et Carbone Élémentaire ; AMS=Spectromètre de Masse à Aérosols ; PILS-OC=Particle-Into-Liquid-Sampler for Organic Carbon ; HR-AMS=High Resolution Aerosol Mass Spectrometer ; PBTDMs=Particle Beam Thermal Desorption Mass Spectrometer (d'après Jimenez, 2004).....	122

Partie III

Figure III.1 : Composés dédiés à l'étude de l'ionisation dissociative au synchrotron BESSY II. Le methylstyrene, l'o-xylène et l'indène sont des précurseurs anthropiques d'AOSA. Les composés présentés en dessous correspondent aux produits de dégradations majeurs de ces précurseurs présents en phase particulaire.	127
Figure III.2 : Montage expérimental pour l'étude de la photoionisation dissociative de composés en phase gazeuse au synchrotron BESSY II (Berlin).....	129
Figure III.3 : Photo du spectromètre de masse quadripolaire (QMS) et du rayonnement synchrotron (RS) à l'ordre zéro du monochromateur.	129
Figure III.4 : Représentation des énergies d'ionisation verticale (en bleu) et adiabatique (en rouge).	130
Figure III.5 : Représentation des énergies d'apparition de photofragments réelle et mesurée en fonction de l'énergie thermique de la molécule et du décalage cinétique.....	132
Figure III.6 : Evolution de la constante de vitesse d'un processus de fragmentation en fonction de l'énergie interne de la molécule	133
Figure III.7 : Représentation schématique de courbes de rendements photoioniques pour l'ion parent d'une molécule et pour l'un de ces photofragments. Détermination des énergies d'ionisation adiabatique (IE_{ad}) et verticale (IE_v) et de l'énergie d'apparition ($AE_{mesurée}$) du photofragment.	134
Figure III.8 : Courbe de rendement photoionique du phthaldialdéhyde, (A) $m/z = 134$: ion parent. Mesure effectuée avec un filtre LiF, échelle linéaire, (B) graphique (A) en échelle	

semi-logarithmique, (C), $m/z = 106$. Mesure effectuée avec un filtre LiF, échelle linéaire, (D) graphique (C) en échelle semi-logarithmique.....	135
Figure III.9 : Courbe de rendement photoionique de l'acide phtalique, (A) échelle linéaire, (B) échelle semi-logarithmique.	136
Figure III.10 : Configuration et modes de fonctionnement de l'instrument SPLAM	138
Figure III.11 : Schéma (A) et photographie (B) de l'instrument SPLAM constitué de quatre parties : (1) système de lentille aérodynamique et pompage différentiel, (2) détection optique (configuration C), (3) région de vaporisation/ionisation, (4) spectromètre de masse à temps de vol.	139
Figure III.12 : Schéma d'un système de lentille aérodynamiques : df_n , diamètre des orifices ; ds_0 , diamètre de la chambre de relaxation ; ds_n , diamètre du tube interne ; ls_n , longueur des entretoises ; d_{ba} et l_{ba} , diamètre interne et longueur de la buse d'accélération.	141
Figure III.13 : (A) -Diamètre modélisé du faisceau de particules tout au long du parcours des particules dans l'instrument SPLAM en fonction du diamètre aérodynamique dans le vide d_{aev} des particules, (B) Zoom des trajectoires des particules entre la buse d'accélération et le centre des plaques du TOF-MS.	143
Figure III.14 : (A) Efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques en fonction de diamètre d_{aev} des particules, (B) Gros plan de l'encadré rouge du graphique (A).	144
Figure III.15 : Estimation théorique de la vitesse axiales terminales des particules en fonction de leurs diamètres d_{aev} (Courbe rouge). Les courbes $v=f(d_p)_{D+}$ et $D-$ correspondent respectivement aux variations de vitesses des particules pour des variations des dimensions du système de +0,1 mm (D+) et -0,1 mm (D-).	145
Figure III.16 : Le système de lentilles aérodynamiques de SPLAM constitué de 5 orifices, (A) vue de côté, (B) coupe longitudinale.....	146
Figure III.17 : (A) Schéma et (B) Coupe longitudinale du système de pompage différentiel de SPLAM.....	147
Figure III.18 : Coupe longitudinale de la chambre de détection optique juxtaposée aux deux chambres de pompage différentiel et au système de lentilles aérodynamiques.	149
Figure III.19 : Coupe transversale de la chambre de détection optique. L1 et L2 représentent les deux laser continus et PMT1 et PMT2 les deux photomultiplicateurs de détection associés à ces laser.	150
Figure III.20 : Configuration et dimension de la détection dans la chambre de détection optique.....	151
Figure III.21 : Variation de l'intensité de lumière diffusée par une particule de 200 nm en fonction de la longueur d'onde λ incidente et de l'angle de détection (Logiciel DELPI V1.1).....	151
Figure III.22 : (A) Photographie des deux laser de détection optique, (B) Schéma de l'introduction des laser au sein de la chambre de détection optique. d = diaphragme, l = lentille.....	152
Figure III.23 : Coupes des faisceaux laser L1 et L2 (caméra CCD Spiricon).....	153
Figure III.24 : Mesure expérimentale des diamètres des faisceaux laser L1 et L2 sur l'axe parallèle au faisceau de particule (droite en pointillée rouge).	154
Figure III.25 : Montage expérimental pour la mesure de puissance des laser L1 et L2.....	154
Figure III.26 : Montage expérimental de production de particules de dioctylphtalate (DOP) à forte concentration ($\sim 10^5$ particules.cm ⁻³) dans le but d'aligner les laser L1 et L2.	155
Figure III.27 : Montage expérimental pour la calibration de la détection optique de SPLAM avec des particules de PolyStyrene Latex (PSL) et de chlorure de sodium (NaCl).	157
Figure III.28 : Montage expérimental pour la calibration de la détection optique de SPLAM avec des particules de dioctylphtalate (DOP).....	157

Figure III.29 : (A) Signaux issus des photomultiplicateurs pour une particule de PSL, (B) Gros plan sur ces deux signaux à l'allure gaussienne : Δt = largeur de pic ; t_{opt} = temps qui sépare les deux impulsions.....	160
Figure III.30 : Courbes de calibration $d_{aev} = f(t_{opt})$ pour des particules de PSL obtenues à l'issue de quatre expériences.....	161
Figure III.31 : Courbes de calibration $d_{aev}=f(v_p)$ pour des particules de PSL obtenues par conversion des courbes présentées à la figure III.30 avec $d_{opt} = 41 \pm 0,5$ mm pour quatre expériences.	163
Figure III.32 : Courbes de calibration expérimentales (particules de PSL) en fonction du d_{aev} disponibles dans la littérature et correspondants à différents SMA.	164
Figure III.33 : Influence du débit volumique au sein des lentilles aérodynamique sur les vitesses axiales terminales théoriques de particules de PSL.	165
Figure III.34 : Courbes de calibration $d_{aev}=f(v_p)$ pour des particules de DOP lors des expériences 2 et 3.	165
Figure III.35 : (A) Courbes de calibration $d_{aev}=f(v_p)$ pour des particules de PSL, DOP et NaCl lors de l'expérience 3, (B) Courbes de calibration $d_p=f(v_p)$ pour des particules de PSL, DOP et NaCl lors de l'expérience 3	167
Figure III.36 : Comparaison des courbes de calibration théoriques et expérimentales obtenues pour des particules de PSL, de DOP et de NaCl.	168
Figure III.37 : Test de sensibilité (température) sur la modélisation des courbes de calibration et comparaison avec les points expérimentaux obtenus dans le cadre de l'expérience 3 pour des particules de PSL.	169
Figure III.38 : Test de sensibilité sur la modélisation des courbes de calibration et comparaison avec les points expérimentaux. Variation du débit pour des particules de PSL.	170
Figure III.39 : Vitesses axiales terminales normalisées des particules pour différents systèmes de lentilles aérodynamiques présentés dans le tableau III.4 (Wang et al., 2006a).....	171
Figure III.40 : Représentation de vitesses axiales terminales normalisées théoriques et expérimentales en fonction du nombre de Stokes pour le système D, l'ALS de l'instrument SPLAM et l'ALS de Cziczo et al. (2006).....	172
Figure III.41 : Modélisations de l'évolution de l'intensité de lumière diffusée à 34° en fonction du diamètre de particules de PSL, DOP et NaCl et pour chaque laser (L1 et L2).	176
Figure III.42 : Variation de l'intensité de lumière diffusée en fonction du diamètre d_p de particules de PSL dans le cadre de l'expérience 2.	177
Figure III.43 : Variation de l'intensité de lumière diffusée en fonction du diamètre de particules de PSL au sein de la détection optique de l'instrument PALMS (Lee et al., 2002).....	177
Figure III.44 : Variation de Δt en fonction du diamètre d_p de particules de PSL à chaque laser (L1 et L2) pour l'expérience 2.	179
Figure III.45 : Valeurs du rapport $\Delta t/\tau$ indiquant alors des repères spatiaux permettant d'estimer la position d'une particule au sein d'un des demi cercles correspondants à la section droite des faisceaux laser.	179
Figure III.46 : Variation du rapport $\Delta t_x/\tau_x$ en fonction du diamètre d_p de particules de PSL, aux deux laser L_x avec $x = 1$ ou 2 pour les expériences 1 et 2 : estimation des positions de particules de diamètre d_{aev} donné dans les faisceaux laser.....	180
Figure III.47 : (A) Schéma de la configuration de l'expérience 1, (B) Schéma de la configuration de l'expérience 2.....	181
Figure III.48 : Variation de l'intensité de lumière diffusée d'une particule en fonction de sa position dans un faisceau laser qui possède une distribution gaussienne de puissance.	182

Figure III.49 : Lien entre la position de particules (échelle de gauche) de d_p donné dans les faisceaux laser L1 et L2 et l'intensité de lumière diffusée par ces dernières (échelle de droite) pour l'expérience 2.	182
Figure III.50 : Profils des laser L1 et L2 selon la coupe perpendiculaire au faisceau de particules obtenus avec la caméra Beam'R (Gentec).	183
Figure III.51 : Évolution de l'intensité de lumière diffusée normalisée de particules de PSL en fonction du diamètre d_p pour l'expérience 2-PSL.	184
Figure III.52 : Détermination de l'efficacité de détection par comparaison entre des comptages de particules de DOP au sein de la chambre de détection optique de SPLAM et les comptages obtenus par CPC.	185
Figure III.53 : Détermination de l'efficacité de détection en pourcentage pour des comptages de particules de DOP au sein de la détection optique de SPLAM en comparaison avec les comptages obtenus avec le CPC.	186
Figure III.54 : Détermination de la limite de détection de la détection optique de SPLAM par comptage de particules de DOP préalablement classés par un DMA, Gros plan de la figure III.52 entre 90 et 150 nm.	188
Figure III.55 : Photographies et dimensions des plaques d'extraction et d'accélération du TOF-MS de SPLAM. (A) dimensions des plaques d'extraction et d'accélération et des entretoises, (B) Vue frontale avec dimension des trous d'extraction et d'accélération.	190
Figure III.56 : Variation sur une minute de l'énergie maximale du laser excimère en fonction du taux de répétition des impulsions.	191
Figure III.57 : Influence du volume et de l'orientation du faisceau laser excimère (tache bleue) sur la résolution du spectromètre de masse et la probabilité d'impact entre particule et faisceau laser. (A) Faisceau défocalisé vertical, (B) faisceau focalisé vertical, (C) faisceau défocalisé horizontal, (D) faisceau focalisé horizontal.	193
Figure III.58 : Montage expérimental pour l'étude de l'influence de la focalisation du laser excimère sur la résolution du TOF-MS dans les configurations A, B, C et D présentées à la figure III.57.	194
Figure III.59 : Résolution moyenne du TOF-MS pour les masses 39, 66 et 92 du toluène photoionisé en phase gazeuse en fonction de la position du faisceau laser (verticale et horizontale) et du volume d'ionisation.	195
Figure III.60 : Caractérisation du faisceau excimère en configuration D tout au long de sa focalisation.	196
Figure III.61 : (A) Impact de photons du laser excimère sur du papier photosensible en position n°3, (B) Profils numérique du laser excimère en position 3 (caméra CCD, Spiricon).	197
Figure III.62 : Valeurs de $\Delta d_{\text{arrivée}}$ pour les particules de PSL de diamètres aérodynamiques 210 ; 368 ; 516 et 839 nm pour chacune des expériences menées.	198
Figure III.63 : Estimation visuelle de la zone A d'arrivée maximale des particules au sein du faisceau laser excimère.	199
Figure III.64 : (A) Schéma indiquant la position du thermodésorbiteur par rapport aux plaques d'extraction du TOF-MS, au faisceau de particule et au faisceau laser d'ionisation, (B) Photographie du thermodésorbiteur, vue de devant (C) Photographie du thermodésorbiteur fixé à la région d'ionisation du TOF-MS, vue par l'arrière, (D) Gros plan de la photographie (C) sur le système de translation.	200
Figure III.65 : Position des thermocouples TC1 (cartouche chauffante) et TC2 (calibration).	201
Figure III.66 : Temps de stabilisation des températures de consignes (TC1) et en bout de thermodésorbiteur de 1,2 mm de diamètre (TC2) pour T = 100 et 200°C.	202

Figure III.67 : Courbe de calibration entre les thermocouples TC1 et TC2 pour le thermodésorbeur de diamètre 1,2 mm.....	202
Figure III. 68 : Courbe de calibration entre les thermocouples TC1 et TC2 pour le thermodésorbeur de diamètre 4 mm.....	203
Figure III.69 : Montage expérimental pour la caractérisation du faisceau de particules entre les plaques d'extraction du TOF-MS de l'instrument SPLAM.	203
Figure III.70 : Caractérisation spatiale du faisceau de particules au sein de la source d'ions du TOF-MS de l'instrument SPLAM, (A) Vue d'ensemble, (B) Gros plan sur la visualisation du faisceau de particules.	204
Figure III.71 : Configurations, positions et tailles du faisceau laser et des thermodésorbeurs utilisés.....	205
Figure III.72 : Position du plan de focalisation D_f en fonction des hautes tensions appliquées : E_s = champ d'extraction, E_d = champ d'accélération.	207
Figure III.73 : Système électronique permettant de produire des impulsions de hautes tensions : A-haute tension continue, B-masse, C-signal de déclenchement retardé : le Trigger Out, D-alimentation secteur, E-sortie haute tension pulsée.	208
Figure III.74 : (A) Représentation de la somme de l'intensité ionique de spectres de masse du toluène en fonction du délai d'extraction τ , (B) Résolution moyenne de spectres de masse du toluène en fonction du délai d'extraction τ	209
Figure III.75 : Courbe de calibration en masse du TOF-MS de l'instrument SPLAM.....	211
Figure III.76 : Montage expérimental pour la caractérisation du TOF-MS en phase gazeuse.	212
Figure III.77 : Chronogramme du montage expérimental de caractérisation en phase gazeuse du TOF-MS de SPLAM.	213
Figure III.78 : Etude de la fragmentation en phase gazeuse à 248 nm, (A) du biphenyle, (B) de l'alpha pinène en fonction de l'énergie laser incidente.....	214
Figure III.79 : Système d'introduction d'un composé en phase gazeuse au sein de la source d'ions du TOF - MS de SPLAM.	215
Figure III.80 : Estimation géométrique du volume d'ionisation V_{ion} dans la source d'ion du TOF-MS de SPLAM en condition de défocalisation du faisceau laser.	216
Figure III.81 : Schéma du couplage en temps réel entre la détection optique et l'étape de vaporisation/ionisation.	219
Figure III.82 : Chronogramme de déclenchement en temps réel du laser excimère de vaporisation/ionisation.	219
Figure III.83 : Photographie de la chambre de simulation atmosphérique multiphasique CESAM.....	221
Figure III.84 : Représentation de la distribution temporelle $f(t)$ en fonction du temps de parcours d'une molécule en phase gazeuse de masse molaire $M=200 \text{ g.mol}^{-1}$ à une température $T=250^\circ\text{C}$ du thermodésorbeur (TD) vers le volume d'ionisation (V_{ion}) situé à une distance $D=1 \text{ mm}$	224
Figure III.85 : Distributions des concentrations de particules en nombre par cm^3 en fonction du diamètre des particules pour l'AOSA produit par ozonolyse du 2-methylstyrene et pour l'acide o-toluique (TA) produit par atomisation.....	225
Figure III.86 : (A) Spectre de masse du DOP obtenu en mode Free Running à 10 Hz grâce au laser excimère (moyenne de 10 spectres de masse) avec une densité de puissance de 1.10^8 W.cm^{-2} , (B) Spectre de masse NIST du DOP obtenu par impact électronique (70eV).....	228
Figure III.87 : Spectres de masse de blanc obtenus lors de l'introduction d'azote U filtré (expérience du 19/09/08).....	230

Figure III.88 : Spectres de masse de particules individuelles de DOP (expérience du 19/09/08).	231
Figure III.89 : (A) Spectre de masse d'une particule de DOP obtenu en mode LDI, (B) Spectre de masse blanc présentant l'intensité ionique maximale.	232
Figure III.90 : Echantillonnage manuel des signaux de la détection optique de particules de DOP.	233
Figure III.91 : Spectres de masse blancs obtenus dans le cadre de l'expérience de production d'AOSA par ozonolyse de l'indène lorsque la chambre de simulation atmosphérique CESAM est remplie d'azote, d'oxygène et d'ozone sans précurseur organique volatil.	234
Figure III.92 : Spectre de masse blanc (en deux dimensions) correspondant au signal de masse maximal concernant l'expérience de production d'AOSA par ozonolyse de l'indène. .	234
Figure III.93 : Evolution de la distribution d'AOSA produits par ozonolyse de l'indène pour l'expérience du 21/11/08 entre 13h00 et 18h00.	235
Figure III.94 : Echantillonnage manuel des signaux de la détection optique d'AOSA. Détermination des diamètres aérodynamiques à partir de la courbe de calibration de l'expérience 2-PSL (Fig.III.30).	236
Figure III.95 : Trois groupes de spectres de masse obtenus lors de l'analyse d'AOSA individuels, (A) Groupe 1 : Intense fragmentation entre $m/z=40$ et $m/z=65$, (B) Groupe 2 : Fragmentation moins intense pour $m/z < 65$, (C) Groupe 3 : Fragmentation assez faible pour $50 < m/z < 180$	238
Figure III.96 : Intérêt des méthodes de mesure de la composition chimique de l'aérosol : Situation de l'instrument SPLAM en mode LDI vis-à-vis des autres SMA et des techniques d'analyses off-line utilisées (d'après Jimenez, 2004).	240

Table des tableaux

Partie I

Tableau I.1 : Estimation des émissions globales de particules dans l'atmosphère (Tg/an) en fonction de leurs sources.	28
Tableau II.1 : Les différents types d'entrée à aérosols, (A) Les orifices, (B) Les capillaires, (C) Les lentilles aérodynamiques	65

Partie II

Tableau II.2 : Exemples de configurations de détection et de détermination de la taille des particules adoptées par différents groupes, (A) configurations A et B, (B) configuration C.	81
Tableau II.3 : Aperçu des laser utilisés dans un processus LDI par différents groupes, (A) les laser excimère, (B) Les laser Nd :YAG.	88
Tableau II.4 : Aperçu des techniques de thermodésorption utilisées par différents groupes... ..	93
Tableau II.5 : Les laser de désorption utilisés par différents groupes.....	95
Tableau II.6 : Pics de masses principaux présents sur le spectre de masse négatif (Fig.II.23) (Narukawa et al., 2007)	119

Partie III

Tableau III.1 : Sélection des tailles de particules de PSL, DOP et NaCl pour la calibration de la détection optique de SPLAM. Les diamètres physiques d_p et de mobilité d_m sont indiqués en noir. Les diamètres aérodynamiques dans le vide d_{aev} calculés correspondants sont indiqués en rouge.....	158
Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de t_{opt} (en secondes) en fonction des diamètres aérodynamiques d_{aev} de particules de PSL. L'incertitude maximale concerne le diamètre aérodynamique 210nm (données en rouge).	161
Tableau III.3 : Valeurs expérimentales de t_{opt} (en secondes) en fonction des diamètres aérodynamiques d_{aev} de particules de DOP et de NaCl. Les incertitudes maximales concernent les diamètres aérodynamiques 118, 156 et 755 nm pour l'expérience 3-DOP et le diamètre aérodynamique 368 nm pour l'expérience 3-NaCl (données en rouge)..	162
Tableau III.4 : Description de quatre systèmes de lentilles aérodynamiques impliqués au sein du modèle de Xiaoliang Wang (Wang et al., 2006a).	171
Tableau III.5 : Indices de réfraction à 403nm pour des particules de PSL, DOP et NaCl.....	175
Tableau III.6 : Dimensions (mm) du montage expérimental de la Figure III.60.	196
Tableau III.7 : Détail du calcul de la limite de détection en nombre de molécules en phase gazeuse dans le volume d'ionisation du TOF-MS pour trois composés aromatiques semi volatils : le naphthalène, le 2-méthyl-naphthalène et le biphenyle.....	217
Tableau III.8 : Comparaison des paramètres du mode thermodésorption de SPLAM et du SMA présenté par Bente et al. (2006).	226

Liste d'abréviations

- AE** : Energie d'Apparition d'un photofragment
- ALS** : *Aerodynamic Lens System* ou Système de lentille Aerodynamique
- AMS** : Aerosol Mass Spectrometry
- AOS** : Aérosol Organique Secondaire
- AOSA** : Aérosol Organique Secondaire Anthropique
- AOSB** : Aérosol Organique Secondaire Biogénique
- CCN** : *Cloud Condensation Nuclei* ou Noyaux de Condensation
- COV** : Composés Organiques Volatils
- COVA** : Composés Organiques Volatils Anthropique
- COVB** : Composés Organiques Volatils Biogénique
- COSV** : Composés Organiques Semi-Volatils
- CPG/SM** : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
- CSA** : Chambre de Simulation Atmosphérique
- EC** : Carbone élémentaire
- EI** : Impact électronique
- HULIS** : *HUmic-Like Substances*
- IR** : Infra Rouge
- IE** : Energie d'Ionisation
- LDI** : *Laser Desorption/Ionisation* ou Vaporisation/ionisation laser simultanée d'une particule
- L2DI** : *Laser Two-Step Desorption/Ionisation* ou Vaporisation et ionisation découplée d'une particule
- MCP** : MicroChannel Plates detector ou détecteur à Galettes à Microcanaux
- MOP** : Matière Organique Particulaire
- MPI** : *MultiPhoton Ionisation* ou Ionisation MultiPhotonique
- Nd :YAG** : *NeoDymium-doped Yttrium Aluminium Garnet* laser ou laser Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme
- OC** : Carbone Organique
- PM₁₀** : Particules de diamètres inférieurs à 10 µm
- PM_{2,5}** : Particules de diamètres inférieurs à 2,5 µm
- PMT** : Photomultiplicateur

REMPI : *Resonance Enhanced MultiPhoton Ionisation* ou Ionisation Multiphotonique Renforcée à Résonance

RS : Rayonnement Synchrotron

SMA : Spectromètre de Masse à Aérosols

SPI : *Single Photon Ionisation* ou Ionisation à un photon

SPLAM : Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry

TD : thermodésorption ou thermodésorbeur

TOF-MS : Time-Of-Flight Mass Spectrometry ou Spectromètre de Masse à Temps de Vol

UCM : *Unresolved Complex Mixture*

UV : Ultra Violet

VUV : *Vacuum Ultra Violet* ou Ultra Violet du Vide

WSOC : *Water Soluble Organic Carbon* ou Carbone Organique Soluble dans l'Eau

Introduction

Introduction

Au vu de l'évolution constante des sciences et des technologies, le pressentiment d'une catastrophe écologique, dont nous serions responsables, domine. Une des interrogations majeures porte sur l'actuel réchauffement climatique de notre planète. Afin de dresser le bilan des recherches sur ce réchauffement, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) s'est réuni à Paris entre le 29 janvier et le 1^{er} février 2007. Lors de son ouverture, le délégué français Christian Brodhag a déclaré que le changement climatique était désormais une réalité, et que « la lutte contre le changement climatique ne relève plus du principe de précaution mais du principe de prévention ». Cette lutte apparaît donc comme un objectif politique international et tout est prétexte afin d'y sensibiliser la population mondiale.

Malgré cette forte sensibilisation au changement climatique mise en avant par les gaz à effets de serre, l'impact de la phase particulaire atmosphérique sur le climat semble ne pas être connue du grand public. Mais d'autres impacts causés par les particules atmosphériques tels que l'impact sanitaire, l'impact sur la visibilité et sur le patrimoine bâti semblent être mieux pris en compte.

Les particules atmosphériques peuvent être émis directement dans l'atmosphère (source primaire) ou y être formés par des processus de conversion gaz/particules initiés par des réactions d'oxydation de composés gazeux (source secondaire). La composition chimique de la phase particulaire atmosphérique peut alors être décrite très schématiquement à l'échelle terrestre par quatre fractions majeures : la première correspond à la fraction primaire inorganique majoritairement d'origine naturelle et essentiellement composée de sels de mer. La deuxième est représentée par la fraction secondaire inorganique produite par oxydation de gaz précurseurs tel que le dioxyde de soufre. La troisième concerne la fraction primaire organique issue principalement des feux de biomasse et la quatrième la fraction secondaire organique produite par oxydation de composés organiques volatils (COV). Les particules correspondant à cette dernière fraction sont alors appelés aérosols organiques secondaires (AOS) (Delmas et al., 2005).

Ces AOS contribuent fortement à la composition de la fraction organique particulaire à l'échelle locale et sont susceptibles de jouer un rôle non négligeable, mais encore mal évalué aujourd'hui, de par leurs différents impacts. Contrairement à l'aérosol primaire, les AOS sont caractérisés par de fortes incertitudes concernant leurs origines, c'est-à-dire leurs précurseurs gazeux, ainsi que les réactions d'oxydation impliquées dans leur formation. Par conséquent

leur composition chimique apparaît complexe et n'est pas complètement connue aujourd'hui. Cela signifie qu'une meilleure compréhension de leurs impacts passe indéniablement par une meilleure compréhension de leur cycle de vie (formation et évolution des AOS) et par conséquent de cette composition chimique complexe.

Dans cet objectif, la communauté scientifique fournit un effort important pour développer depuis quelques années des techniques variées permettant d'accéder à l'analyse chimique de la fraction organique des aérosols. Outre l'analyse de cette fraction directement prélevée sur le terrain, de nombreuses études ont été et sont actuellement menées au laboratoire et notamment en chambres de simulation atmosphérique (CSA). Dans le cadre de l'étude de la fraction secondaire organique, les CSA permettent de générer un AOS simplifié dans des conditions contrôlées à partir d'un précurseur gazeux donné et d'accéder ainsi plus aisément à l'étude de sa formation et de son vieillissement. Il est ainsi possible d'alimenter les modèles, nécessaires à la prévision des impacts précédemment évoqués.

Les techniques analytiques traditionnelles impliquées dans ces études sont majoritairement des techniques dites *off-line*. Les principales limitations de ces techniques sont :

- ➔ Les étapes préliminaires de prélèvement des aérosols sur un média filtrant et d'extraction. Ces étapes sont potentiellement soumises à des artefacts induisant des erreurs systématiques sur l'analyse des particules prélevées.
- ➔ La faible résolution temporelle liée à la collecte des aérosols.
- ➔ Un accès restreint à la caractérisation de la totalité de la composition chimique de l'aérosol.

Ainsi l'étude des voies de formation d'un aérosol dont l'évolution peut être rapide, à l'instar des AOS, est restreinte. De futurs progrès concernant la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu et des impacts environnementaux de ces particules nécessite donc le développement d'instrumentations complémentaires capables de déterminer leurs tailles et leurs compositions chimiques en temps réel afin de s'affranchir des limitations précédemment décrites. Les techniques *on-line* d'analyse de la composition chimique ont été développées dans cet objectif. Ces dernières permettent d'accéder en temps réel à la quasi-totalité de la composition chimique de l'aérosol tout en limitant les artefacts d'analyse. La plupart de ces techniques sont basées sur un principe d'analyse particule par particule contrairement aux techniques *off-line* qui offrent une analyse sur un ensemble de particules.

Ces instruments *on-line*, qui font appel à la spectrométrie de masse, sont communément appelés spectromètre de masse à aérosols (SMA). Ils ont gagné un très grand intérêt au cours de la dernière décennie du fait de la possibilité de pouvoir corréler les paramètres physiques (la taille par exemple) et chimiques d'une particule en temps réel. Leur forte résolution temporelle leur confère alors la possibilité d'accéder aux variations temporelles de compositions chimiques dans des pas de temps plus courts que dans le cas des techniques *off-line*. Ces techniques *on-line* apparaissent alors très adaptées à l'étude des mécanismes rapides de formation et de vieillissement des AOS.

Ce travail de thèse a donc consisté à développer et mettre au point une technique d'analyse *on-line* dans le but d'analyser la composition chimique d'aérosols organiques secondaires produits en chambre de simulation en fonction de leurs tailles : l'instrument SPLAM (Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry). L'objectif principal est de fournir des renseignements essentiels et complémentaires à ceux obtenus grâce aux analyses *off-line* de la composition chimique. Ce présent manuscrit s'organise alors en trois parties.

La première partie est consacrée à la présentation du contexte scientifique de ce développement instrumental. Nous y présenterons l'état des connaissances sur la composition chimique des particules, et plus spécifiquement de l'AOS. Les techniques analytiques traditionnelles, utilisées dans le cadre de l'analyse de la fraction organique particulaire, feront également l'objet d'une présentation dans le but d'appréhender leurs avantages et inconvénients.

Une deuxième partie est dédiée à la spectrométrie de masse à aérosols. Chaque étape de fonctionnement de cette technique fera l'objet de descriptions détaillées. Des applications scientifiques seront également présentés et permettront d'illustrer ses champs d'action aussi bien sur le terrain qu'au laboratoire.

La troisième et dernière partie de ce manuscrit est consacrée aux résultats et discussions de ces travaux de thèse. Tout d'abord, un paragraphe est dédié à la présentation ainsi qu'à la discussion de résultats obtenus dans le cadre d'études de la photoionisation dissociative de composés d'intérêt atmosphérique. Ces études ont pour but de comprendre la fragmentation des principaux composants d'AOS anthropiques afin de mieux comprendre les spectres de masse obtenus dans le cadre de leur photoionisation en phase gazeuse.

Puis une importante partie sera consacrée à l'ensemble du développement ainsi qu'à la caractérisation de l'instrument SPLAM. Les choix technologiques établis lors de ce

développement y sont décrits ainsi que les caractéristiques techniques et la calibration des différentes parties qui constituent cet instrument. A l'issue de ces descriptions techniques et des discussions établies, les toutes premières applications de cet instrument portant principalement sur l'analyse en temps réel de la composition chimique d'aérosols organiques secondaires (AOS) produits en chambre de simulation feront l'objet de discussions.

PARTIE I – Contexte Scientifique

Partie I – Contexte Scientifique

I.1 Les aérosols atmosphériques : Sources, puits, compositions et impacts

Part omniprésente de notre atmosphère, les aérosols constituent un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un milieu gazeux. Les tailles des aérosols atmosphériques sont comprises entre quelques nanomètres et une centaine de micromètre (Fig.I.1). Les fines particules (diamètre $< 2 \mu\text{m}$) sont caractérisées essentiellement par deux modes : le premier est le mode « nucléation » et correspond aux particules de diamètres d_p inférieurs à 80 nm (particules ultra-fines). Ces particules, appelées également noyaux d'Aitken ou particules de nucléation sont issues de processus de conversion gaz/particule.

Le deuxième est le mode « d'accumulation ». Il est constitué de particules fines dont les diamètres sont compris entre 80 nm et $2 \mu\text{m}$ et qui résultent de la coagulation de particules ultra-fines ou de la condensation de composés gazeux sur des particules fines (nucléation hétérogène). Un troisième et dernier mode permet de distinguer les « grosses particules » ($d_p > 2 \mu\text{m}$) formées principalement lors de processus mécaniques ou biologiques. On le nomme mode « grossier ».

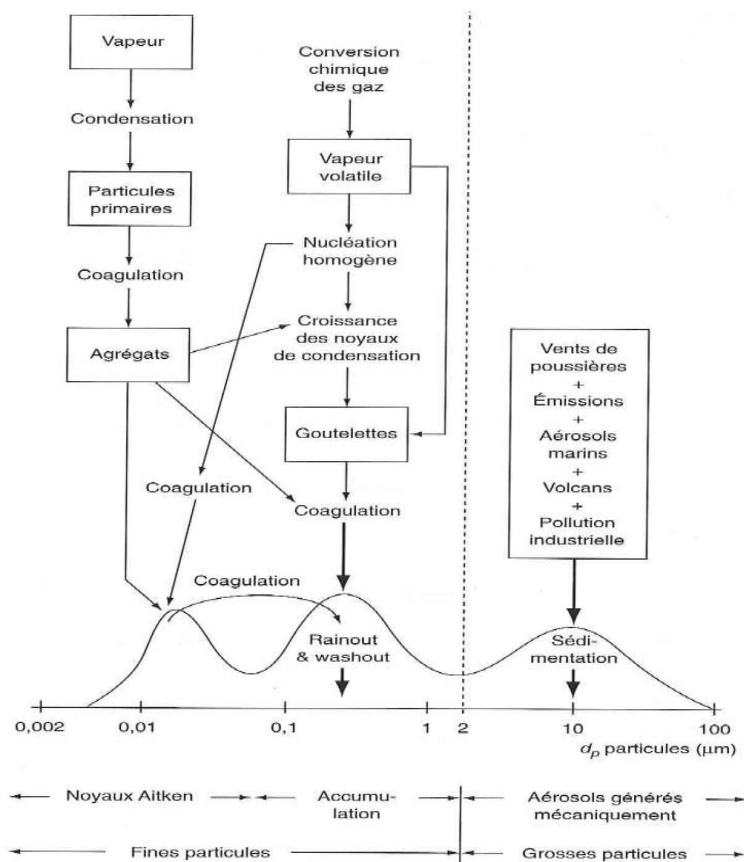


Figure I.1 : Les différents modes de l'aérosol atmosphérique (Renoux et Boulaud, 1998).

Il est important de noter que la taille des aérosols résulte de leurs voies de formation (sources) et que leurs éliminations (puits) dépend de leurs tailles.

I.1.1 Sources et puits des aérosols

Il faut distinguer deux types de sources : les sources primaires et secondaires qui correspondent respectivement aux émissions directes de particules dans l'atmosphère (processus mécanique, de combustion, particules biologiques du type pollens) et aux processus de transformation de composés gazeux en phase particulaire liquide ou solide. Ces deux sources peuvent avoir une origine naturelle, dans laquelle on distingue les origines biogéniques, ou anthropique (origine liée aux activités humaines) (Tab.I.1).

Tableau I.1 : Estimation des émissions globales de particules dans l'atmosphère (Tg/an) en fonction de leurs sources.

Type de sources	Composition chimique		Source principale	Production (Tg/an)	Références
Primaire	Inorganique	Naturelle	Sel de mer	10100	Gong et al., 2002
			Poussière minérale	0,1 - 1 μ m : 48 0,1-10,0 μ m : 1490	Zender et al., 2003
	Organique	Anthropique	Combustion de matières fossiles	3,2	Bond et al., 2004
			Feux de biomasse	34,6	
		Naturelle (Biogénique)	Pollens et débris végétaux	7	Liousse et al., 1996
	Carbone élémentaire	Anthropique et Biogénique	Feux de biomasse	3,3	Bond et al., 2004
Combustion de matières fossiles			3,0		
Secondaire	Inorganique	Anthropique	Nitrates	10-19	/
			Sulfates	111	Koch et al., 1999
		Naturelle (Biogénique)	Sulfates	32	
			Nitrates	2-8	/
	Organique	Anthropique	Aromatiques	3,5	Henze et al., 2008
		Naturelle (Biogénique)	Terpènes	18,5	Griffin et al., 1999a, b
				19,1	Kanakidou et al., 2005
			Isoprène	4,6	Tsigaridis et Kanakidou, 2007
COV biogéniques	12,2				

Ainsi, les particules issues du mode « grossier » ($d_p > 2 \mu\text{m}$) sont principalement des particules dites primaires et sont majoritairement formées de matière inorganique naturelle (Tab.I.1).

Les particules issues du mode « nucléation », quant à elles, sont considérées comme secondaires et sont majoritairement formées, à l'échelle terrestre, de sulfates et de composés organiques. Dans ce dernier cas, les particules sont issues de l'oxydation de composés organiques gazeux atmosphériques et on les appelle aérosols organiques secondaires (AOS).

Les émissions totales annuelles d'aérosols sont estimées à plus de cinq milliards de tonnes selon Raes et al. (2000). Le principal puits des aérosols atmosphériques est constitué par les dépôts secs et humides qui dépendent de la taille des particules. Au cours du dépôt sec, les pertes par sédimentation apparaissent prépondérantes pour les plus grosses particules issues de processus mécaniques alors que les pertes par diffusion sur des surfaces dominent pour les plus fines. Le dépôt humide est caractérisé par l'incorporation des particules au sein des gouttelettes de nuages. Ce phénomène peut avoir lieu lors de la précipitation des nuages par impaction entre gouttelettes et particules et/ou par condensation d'eau autour de ces dernières. Le dépôt humide est très variable dans l'espace et dépend essentiellement du régime pluviométrique et de l'altitude de transport (Delmas et al., 2005).

Ainsi, les aérosols se caractérisent par une grande variété de sources qui jouent un rôle tant au niveau de leur taille que de leur composition chimique et par conséquent au niveau de leurs propriétés physicochimiques. Les particules atmosphériques ne sont pas à considérer comme de « petites billes » possédant des surfaces inertes sur lesquelles des composés à faible tension de vapeur saturante peuvent condenser. En effet, ces surfaces constituent un lieu de réactions physico-chimiques multiples qui impliquent les particules dans de nombreuses réactions hétérogènes (Jacob, 2000 ; Limbeck et al., 2003 ; Ravishankara, 1997). Ces réactions vont induire des compositions chimiques encore bien plus complexes et difficiles à caractériser.

I.1.2 La composition chimique des aérosols

I.1.2.1 La fraction inorganique des aérosols

Comme le présente le tableau I.1, la part inorganique primaire naturelle constitue une source majeure d'aérosols supermicroniques dans l'atmosphère. En effet, ces aérosols primaires sont majoritairement formés par l'action du vent sur les océans (source marine) et par l'érosion des sols (source terrigène). Les aérosols marins inorganiques sont produits à la surface des océans par le phénomène de « *bubbling* ». Sous l'action des vagues, des gouttelettes d'eau de mer sont projetées dans l'atmosphère. Après évaporation de l'eau, les sels marins solides se retrouvent dans l'atmosphère et constituent des aérosols. La composition chimique de cet aérosol est donc proche de celle de l'eau de mer. On y retrouve essentiellement du chlore, du sodium, du magnésium, du brome, du potassium, etc (Seinfeld et Pandis, 2006).

Les aérosols inorganiques secondaires, quand à eux, sont majoritairement formés de sulfates provenant de l'oxydation du SO₂ gazeux émis par la combustion d'énergie fossile (source anthropique) ainsi que de l'activité volcanique (source biogénique). L'activité marine est

également à prendre en compte de part l'émission de diméthylsulphure (DMS) par les algues. L'oxydation du DMS donne lieu à la formation de sulfate appelé *sea sulfate* (Liao et al., 2003).

I.1.2.2 La fraction organique des aérosols ou Matière Organique Particulaire (MOP)

Les aérosols carbonés sont caractérisés par deux formes de carbone : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC).

Le carbone élémentaire est théoriquement constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés et s'apparente à du graphite impur. Les processus de combustion anthropiques et naturels, représentent les sources majoritaires de EC dans l'atmosphère (Bond et al., 2004) (Tab.I.1).

Le carbone organique, ou matière organique particulaire (MOP), est défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés (Delmas et al., 2005). La matière organique particulaire est formée par des sources variées. Par conséquent, sa composition chimique est très complexe. Cette complexité chimique est représentée par un grand nombre de familles chimiques et par conséquent un grand nombre de fonctions chimiques leur donnant différentes propriétés (composés de polarité, de solubilité variées, etc.). La part massique de ces aérosols organiques au sein de la fraction fine de la phase particulaire atmosphérique est d'environ 20 % à 50 % en milieu continental de moyenne latitude et peut atteindre 90 % en forêt tropicale (Kanakidou et al., 2005).

Alors que le EC n'est produit que par des processus primaire, le OC peut à la fois être primaire ou secondaire. C'est pourquoi, il faut distinguer au sein de la MOP les fractions organiques d'origine primaire et d'origine secondaire.

I.1.2.2.α - La fraction organique d'origine primaire

Les émissions de carbone organique particulaire primaire biogénique représentent environ 7 Tg/an (Lioussse et al., 1996) et sont essentiellement liées à l'activité végétale (Tab.I.1). On distingue l'émission de cires végétales (Rogge et al., 1993), de pollens et de débris végétaux (Bauer et al., 2002), et de particules issus d'activités biologiques telles que l'activité microbienne et phytoplanctonique (O'Dowd et al., 2004 ; Amato et al., 2007).

Cependant, les sources anthropiques sont responsables d'une très forte majorité des émissions primaires d'aérosols organiques. Les processus de combustion de matières fossiles liés aux

transports et à l'industrie contribuent fortement à leurs émissions. Mais la combustion de biomasse liée aux activités humaines reste la source majoritaire de OC primaire à l'échelle globale (Tab.I.1) (Bond et al., 2004).

I.1.2.2.β - La fraction organique d'origine secondaire (AOS)

Nous avons précédemment évoqué que l'oxydation de certains composés organiques gazeux peut donner lieu à la formation de particules. Ces composés organiques volatils (COV), émis dans l'atmosphère par l'action de l'homme ou de l'activité végétale, sont identifiés comme étant des précurseurs de particules. Ils sont susceptibles de réagir avec des espèces oxydantes telles que l'ozone (O_3), le radical OH ou bien NO_3 . Ces réactions d'oxydation donnent lieu à la formation de composés oxydés principalement polyfonctionnels, les composés organiques semi-volatils (COSV), possédant des pressions de vapeur saturante suffisamment faibles pour permettre leur condensation en phase particulaire (nucléation homogène) ou sur des particules pré-existantes (nucléation hétérogène) (Delmas et al., 2005).

Ces particules nouvellement formées sont qualifiées de particules secondaires et sont nommées aérosols organiques secondaires (AOS). Ces processus de conversion de gaz en particules donnent naissance à des aérosols sub-micrométriques (Fig.I.1, mode « nucléation »). De récentes études expérimentales ont montré que ces AOS contribuent entre 30 et 60 % à la MOP en milieu urbain et jusqu'à plus de 70 % en milieu rural (Zhang et al., 2007). Les processus de formation et de vieillissement de ces AOS feront l'objet d'une présentation plus détaillée au paragraphe I.2.

En considération de leurs caractéristiques (sources diverses, tailles, compositions chimiques tant organiques qu'inorganiques), les particules atmosphériques possèdent des propriétés physicochimiques (propriétés hygroscopiques et optiques) et sont alors susceptibles d'être impliquées dans des impacts tant au niveau du climat que sur la santé, les écosystèmes, le patrimoine bâti et la visibilité. La diversité de ces propriétés amène à une difficulté de compréhension et de prévision de ces impacts.

I.1.3 Impacts des aérosols

I.1.3.1 Les impacts sur le climat

Les impacts atmosphériques des aérosols sont multiples. L'interaction entre le rayonnement solaire et les aérosols affecte tout particulièrement le climat. On parle alors d'impact direct sur le climat.

I.1.3.1.α - L'impact direct sur le climat

L'impact direct est lié au fait que les aérosols peuvent diffuser et absorber le rayonnement. L'absorption est maximale lorsque les particules sont composées de carbone élémentaire telles que les suies (Andrea, 2001). Cette capacité à interagir avec le rayonnement solaire dépend de leur composition chimique, de leur taille, de leur état physique et de leur forme. Leur efficacité à diffuser dépend de la surface qu'elles présentent au rayonnement (Delmas et al., 2005). Pour une masse d'aérosols donnée, la surface totale exposée au rayonnement augmente lorsque la taille des particules diminue puisque la masse est alors répartie sur un plus grand nombre de particules. Ce sont donc les petites particules (modes nucléation et accumulation, Fig.I.1) qui ont une interaction maximum avec le rayonnement.

Le coefficient d'extinction σ^{ext} d'une population de particules dépend de la capacité de chacune à diffuser et/ou absorber le rayonnement. Si l'on considère le flux d'énergie solaire incident I_0 sur une couche d'aérosols, la variation d'intensité du rayonnement à travers cette couche sera définie par la loi de Beer-Lambert que l'on peut écrire $I(x) = I_0 \exp(-\sigma^{ext} x c)$ avec $I(x)$ le rayonnement à une profondeur de pénétration x dans la couche ayant une concentration c en particules. On définit également l'épaisseur optique δ telle que $\delta = \sigma^{ext} z$ avec z l'épaisseur de la couche, ainsi que l'albédo A de cette couche tel que $A = \beta \delta$ avec β la fraction de lumière rétrodiffusée (Delmas et al., 2005).

Du fait de la variation interparticulaire de la composition chimique, des dimensions et de la forme des particules, le forçage radiatif des aérosols est beaucoup moins bien évalué que celui des gaz à effet de serre. Cet impact est globalement négatif (Penner et al., 2006) et est estimé entre -0,1 et -0,9 W.m⁻² (IPCC, 2007). Les aérosols contribuent alors globalement à un refroidissement de l'atmosphère.

I.1.3.1.β - L'impact indirect sur le climat

L'impact indirect est lié au rôle des aérosols dans la formation des nuages. En effet, les gouttes et les cristaux des nuages se forment par condensation d'eau autour de particules liquides ou solides de petites dimensions. On les appelle noyaux de condensation ou *Cloud Condensation Nuclei (CCN)*.

Pour jouer un tel rôle, les particules doivent être suffisamment hygroscopiques, c'est à dire qu'elles doivent être composées de quantités suffisantes de matière possédant une affinité avec l'eau. Ainsi, les propriétés hygroscopiques dépendent fortement de la composition chimique et de la taille des aérosols. La capacité des particules inorganiques à jouer le rôle de CCN fut modélisée par la théorie de Köhler (Reiss et Koper, 1995). Les sulfates ((NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄) (Kaufman et Tanre, 1994) et les particules organiques (Novakov et Penner, 1993) ont été identifiés comme étant les principaux acteurs de CCN. Il a été montré que la présence de composés organiques induit 65 à 90 % d'augmentation de la concentration en CCN à l'échelle globale (Pierce et al., 2007). Cependant, le lien entre la présence de composés organiques et les propriétés hygroscopiques des particules n'est pas encore complètement compris. Très peu d'études ont été menées afin de comprendre les propriétés hygroscopiques des AOS (Virkkula et al., 1999 ; Kleindienst et al., 1999 ; VanReken et al., 2005 ; Hartz et al., 2005) et de mieux appréhender leurs impacts sur la formation de nuages et par conséquent sur le climat et la visibilité.

Certains produits oxygénés issus de l'oxydation d'un COV sont pourvus d'un pouvoir hydrophile leur permettant de jouer ce rôle (Cruz et Pandis, 1997 ; Wang et al., 2008 ; Engelhart et al., 2008). A titre d'exemple, le 2-méthyltétrols, qui est un composé de dégradation présent au sein de la phase particulaire issue de l'oxydation de l'isoprène (I.2.1.1), avait récemment permis d'envisager l'implication des AOS dans la formation des nuages (Wozniak et al, 2008) à l'échelle globale (Ekström et al., 2008). Cependant, il a récemment été montré que les composés très solubles dans l'eau ne sont pas nécessairement impliqués dans un rôle important en tant que CCN (Ekström et al., 2009).

En considération de ces descriptions, trois types d'impacts indirects sont à distinguer : les impacts indirects de premier et de deuxième type ainsi que l'impact semi-direct.

- **L'impact indirect de premier type** est plus connu sous le nom « *d'effet Twomey* » (Twomey, 1974) et concerne la concentration des CCN. En effet, l'augmentation de leur concentration induit l'augmentation du nombre de gouttelettes et la diminution de leur rayon.

Pour une même quantité d'eau condensée, les nuages composés de petites gouttelettes diffusent plus que ceux composés de grosses. L'augmentation du nombre de noyaux disponibles va induire l'augmentation de la réflectivité des nuages (Ramanathan et al., 2001) et par conséquent l'augmentation de leur albédo (Kaufman et Koren, 2006 ; Penner et al., 2006). Cette modification du bilan radiatif global est cependant entachée de grandes incertitudes et est estimée entre -0,3 et -1,8 W.m⁻² (IPCC, 2007).

- **L'impact indirect de deuxième type** est plus connu sous le nom « d'effet d'Albrecht » (Albrecht, 1989) et concerne l'allongement du temps de vie des nuages. Plus les gouttelettes sont petites, plus les précipitations sont faibles et plus la durée de vie du nuage augmente. La couverture nuageuse moyenne sera donc plus importante. Ce deuxième impact indirect est encore plus difficile à estimer que le premier et a pour principal effet la modification du cycle de l'eau (Ramanathan, 2001, 2005).

- Comme nous l'avons mentionné lors de l'explication de l'effet direct, les aérosols peuvent absorber plus ou moins fortement le rayonnement solaire. Cette absorption donne lieu à ce que l'on appelle **l'effet semi direct**. En effet, l'énergie supplémentaire absorbée permet le réchauffement de la couche dans laquelle les aérosols sont présents. Ceci entraîne la modification du profil vertical de température et éventuellement la disparition de nuages ou leur moindre extension.

Ainsi, les propriétés optiques et hygroscopiques des aérosols interviennent majoritairement dans ces impacts climatiques et sont intrinsèquement liées à la composition chimique des particules.

I.1.3.2 L'impact sur la santé

Depuis plusieurs dizaines d'années, le lien entre taux de mortalité humaine et concentrations en particules dans l'atmosphère est bien reconnu (Dockery et al., 1993 ; Pope et al., 1996). La toxicité induite par les aérosols se concrétise par une augmentation des symptômes de maladies respiratoires, la réduction des capacités pulmonaires, l'apparition de bronchites chroniques et de maladies cardiovasculaires (Samet et al., 2000 ; Brunekreef et Holgate, 2002).

Cependant, pour des raisons éthiques évidentes, on ne dispose que de peu d'études sur les effets des particules au niveau des voies aériennes inférieures chez l'homme. Ces travaux ont essentiellement été réalisés en exposant des sujets sains à des échappements Diesel dilués (Rudell et al., 1994) afin d'étudier les effets à court terme. Ces particules ont été tout

particulièrement étudiées dans la mesure où elles sont de très petite taille ($d < 1 \mu\text{m}$) et qu'elles peuvent représenter jusqu'à 87 % des émissions particulières liées au trafic. Concernant les effets à long terme, la fréquence d'apparition plus élevée de cancers en zones urbaines et industrielles a fait suspecter le rôle de la pollution particulaire atmosphérique.

Les études toxicologiques ont joué un rôle important dans la compréhension des effets biologiques des particules (Donaldson et al., 2007 ; Marano et al., 2004). Elles ont visé à trouver des explications causales aux données épidémiologiques qui associent la pollution particulaire à la mortalité (rapport entre le nombre de décès et l'effectif de la population dans un lieu et un espace de temps déterminé) et la morbidité (nombre de malades dans un groupe donné et pendant un temps déterminé) respiratoire et cardiovasculaire. Un des problèmes soulevé ces dernières années réside dans le fait que les particules fines et ultrafines peuvent avoir des effets sur des organes, tel que le cœur, qui ne correspondent pas à des cibles directes. Il est donc important de comprendre les mécanismes mis en jeu et de savoir si ces particules sont capables de franchir la barrière respiratoire afin d'accéder à l'organisme.

La taille des particules détermine leur site de dépôt dans l'appareil respiratoire. Ces dépôts ont été déterminés expérimentalement par scanner, après inhalation d'aérosol émettant des rayonnements γ . Trois régions ont été déterminées avec deux modes d'élimination (Fig.I.2) : les régions nasopharyngée (Région 1) et trachéobronchiale (Région 2) où l'élimination des particules est rapide (en 24 h environ : la clairance mucociliaire rapide), la région bronchiolaire et alvéolaire (Région 3) où la clairance macrophagique est plus lente (quelques mois). Il est admis que les grosses particules ($d > 5 \mu\text{m}$) s'arrêtent dans la région 1, les particules de 1 à 5 μm dans la région 2, alors que les particules fines, inférieures à 1 μm , peuvent atteindre la région 3 et y persister (Holgate et al., 1999). Cependant, il a été montré que les particules de 1 nm se déposent à 90 % dans la région 1 et seulement à 10 % dans la région 2 et aucune n'accèdent à la région 3 et que les particules de 5 nm, quant à elles, se déposent à 30 % dans les trois régions (Oberdöster et al., 2005). Les travaux de Oberdöster (2005) ont montré que les particules de 20 nm se déposent à 50 % en région 3 et seulement à 15 % en région 1 et 2.

Ceci fut conforté par des travaux portant sur l'analyse au microscope électronique de biopsies de poumons humains (Brauer et al., 2001 ; Churg et al., 2003) provenant de Mexico (forte pollution particulaire) et de Vancouver (faible pollution particulaire). Ces études montrent que les particules inhalées sont à 96 % des particules carbonées fines sans doute associées aux processus de combustion tel que le trafic automobile. De plus, Godoi et al. (2008) ont montré

le lien entre composition chimique, distribution en taille et probabilité de dépôt des particules au sein du système respiratoire humain.

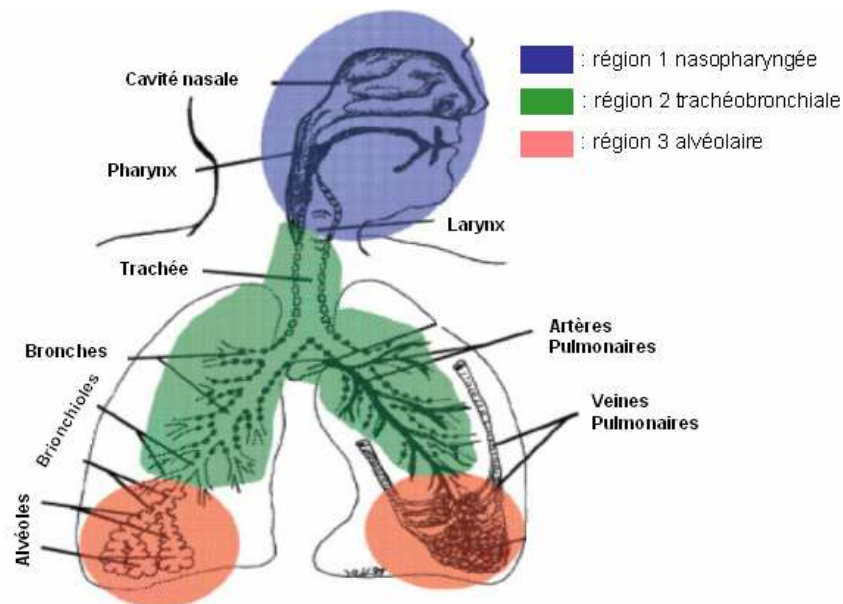


Figure I.2 : Schéma de l'appareil respiratoire humain (d'après Oberdörster et al., 2005).

La réglementation appliquée actuellement pour le suivi de la pollution particulaire considère l'ensemble des particules de diamètres inférieurs à $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}). Le seuil de recommandation et d'information national est fixé à $80\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne sur 24 heures (circulaire du 12 octobre 2007 relatif à l'information du public sur les particules en suspension dans l'air ambiant). Cependant, les particules fines ($20\ \text{nm} < d < 2,5\ \mu\text{m}$) sont susceptibles de pénétrer plus profondément dans l'appareil respiratoire et c'est pourquoi elles sont considérées aujourd'hui comme les principales responsables de problèmes sanitaires (Abbey et al., 1999). Les directives européennes indiquent la valeur cible de $25\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à ne pas dépasser en moyenne annuelle au 1^{er} janvier 2010 (directive n°2008/50/CE du 21 mai 2008). De plus, l'ensemble de ces réglementations est basé sur des concentrations en masse qui caractérisent plus spécifiquement les grosses particules. Il serait donc plus rigoureux d'imposer des concentrations en nombre pour ces fines particules.

Les particules fines et ultrafines ont la capacité de franchir la barrière respiratoire. Une étude réalisée avec des nanoparticules de carbone de 20 nm marquées au Technétium 99 a permis de montrer une translocation rapide vers le sang et une accumulation significative dans le foie (Nemmar et al., 2002). Les études réalisées chez l'animal (Elder et Oberdorster, 2006) ont permis de considérer le foie comme étant le site majeur d'accumulation sachant qu'une

accumulation mineure dans le coeur et dans le rein a également été retrouvée (Akerman et al., 2002).

Comme nous l'avons vu précédemment, les AOS appartiennent au mode « nucléation ». A la vue de leurs très petites tailles et de leur composition chimique complexe, ces particules seraient donc susceptibles d'avoir un impact non négligeable sur la santé. Mais aucune étude n'a permis de connaître précisément les effets des AOS sur la santé.

Il reste encore beaucoup d'inconnues sur le comportement de ces particules dans l'organisme. Ainsi, par quels mécanismes franchissent-elles les barrières biologiques et plus spécifiquement la barrière respiratoire ? En considérant la taille des particules, quels sont les autres facteurs jouant un rôle important dans la toxicité ? Quels sont leur devenir et leur biopersistance ? Quels sont les mécanismes impliqués dans l'aggravation des pathologies respiratoires et cardiovasculaires ?

I.1.3.3 L'impact sur les écosystèmes

La végétation évolue en étroite relation avec son environnement physique (sol, eau, atmosphère). Contrairement à la santé humaine où une classe de particules est majoritairement considérée, en l'occurrence les plus fines, les impacts sur la végétation concernent toutes les tailles de particules. On distingue alors les impacts directs et indirects.

Les impacts directs concernent le contact direct entre la particule et la plante. Il faut alors considérer le dépôt par sédimentation, par impaction ou par diffusion des particules sur la végétation. La sédimentation concerne les plus grosses particules, tandis que le processus d'impaction est lié à l'amplitude verticale et à la surface développée par la couverture végétale. Il faut alors distinguer l'impaction physique de l'impaction chimique. L'impaction physique aura pour conséquence de modifier les propriétés optiques des feuilles et donc le processus de photosynthèse (Pawar et al., 1991), ou bien même d'obstruer les stomates des feuilles (Burkhardt et al., 2001). Le processus chimique d'impaction concerne la pénétration de la particule dans la plante par les stomates ou la cuticule (Smith et Jones, 2000).

Les impacts indirects concernent la modification des caractéristiques des milieux environnant la végétation par les particules. Ces milieux sont le sol et l'atmosphère. La modification des propriétés du sol est principalement due aux dépôts secs ou humides. Les impacts sur l'atmosphère concernent les effets directs et indirects précédemment décrits qui impliquent un changement du développement de la végétation par la limitation du rayonnement solaire et du

régime pluviométrique. L'ensemble de ces modifications a un effet indirect sur l'évolution de la végétation et ne sera considéré qu'à l'échelle de l'écosystème.

I.1.3.4 L'impact sur le patrimoine bâti

En milieu urbain, les particules atmosphériques sont susceptibles de dégrader le patrimoine bâti par actions diverses en fonction de leurs sources. Les particules se déposent sur les surfaces de bâtiments ou de monuments. L'action supplémentaire du SO₂ gazeux aboutit alors à la formation de croûtes noires sulfatées par cimentation secondaire des particules déposées. Cependant, la diminution des concentrations de SO₂ au profit des NO_x et la régression du nombre de cendres volantes au profit des suies carbonées a pour effet de limiter la formation de croûtes noires gypseuses au profit de pellicules brunâtres lisses et compactes (Lefèvre et Ausset, 2004) susceptibles de représenter le stade embryonnaire de futures croûtes noires plus épaisses (Ausset et al., 1999). Leur dépôt sur le verre est également important en raison de la perte de transparence causée par ce dernier (phénomène de « soiling »).

En considération de la variété de leur composition chimique, les particules ont diverses actions sur les matériaux. On distingue donc des actions passives et actives. Les actions passives concernent les particules terrigènes dispersées. On distingue, à titre d'exemple, les particules issues de travaux de chantier ou la remise en suspension de particules par le trafic automobile. Ces particules auront pour effet de faire écran à l'action d'autres particules ou de servir à la nucléation de produits secondaires comme le gypse (CaSO₄, 2H₂O).

Les actions actives concernent les sels marins ou les particules anthropiques soufrées. Les sels hygroscopiques contribuent à maintenir une humidité relative importante aux surfaces des matériaux situées à l'abri de la pluie et contribuent à l'accrochage de nouvelles particules et à la cristallisation du gypse. L'activité des suies ou autres cendres volantes est caractérisée par l'apport de soufre et de métaux catalyseurs de réactions de sulfatation.

I.1.3.5 L'impact sur la visibilité

La dégradation de la visibilité lors de la présence d'une forte concentration en particules atmosphériques constitue l'impact sur l'environnement le plus évident. Il est essentiellement attribué aux aérosols anthropiques (Horvath et al., 1994).

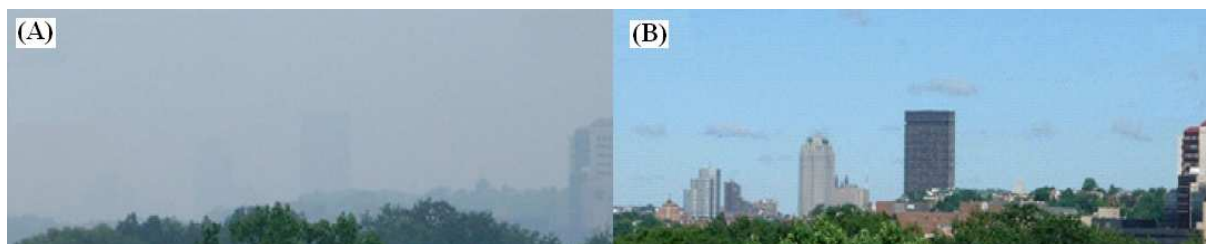


Figure I.3 : Photographie de la ville de Pittsburgh illustrant la diminution de la visibilité lors de fortes concentrations en aérosol, (A) 2 juillet 2001, $PM_{2,5} = 45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, (B) 18 juillet 2001, $PM_{2,5} = 4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zhang, 2005a).

Wu et al. (2005) ont montré la corrélation entre visibilité et concentration en particules. La figure I.3 illustre bien ce fait. La diffusion de la lumière par les particules amène à distinguer difficilement l'arrière plan (bâtiments). En principe, la formule empirique de Koschmeider permet d'accéder à la distance de visibilité d telle que $d = 3,912/\sigma^{\text{ext}}$ (Delmas et al., 2005).

Ainsi, les impacts climatiques, écologiques et sanitaires des aérosols sont étroitement liés à leurs propriétés physiques et chimiques ainsi qu'à l'importance de leurs émissions primaires et secondaires dans l'atmosphère. Cependant, les sources secondaires souffrent de beaucoup plus d'incertitudes que les sources primaires. Ces incertitudes concernent principalement les sources de précurseurs gazeux et les processus de conversion de ces précurseurs en particules (IPCC, 2007). C'est pourquoi, une meilleure connaissance du cycle de vie des AOS permettrait alors de lever ces incertitudes et par conséquent de mieux comprendre leurs principaux impacts.

I.2 L'aérosol organique secondaires (AOS)

Les études menées dans le but de mieux comprendre la formation et l'évolution de ces particules secondaires permettent d'alimenter les modèles destinés à prédire leurs impacts sur l'atmosphère (Kanakidou et al., 2005). Ces études concernent principalement les expériences en laboratoire et plus spécifiquement en chambre de simulation atmosphérique (Jaoui et al., 2004 ; Claeys et al., 2004b ; Gao et al., 2004a). En effet, la génération en laboratoire de particules à partir des COV précurseurs d'AOS permet d'appréhender la réactivité d'un composé soumis à des conditions d'oxydation simplifiées, réalistes, contrôlées et répétables. Outre leur utilité pour les modèles théoriques (Tsigaridis et Kanakidou, 2004 ; Jenkin, 2004), ces études en laboratoires sont importantes pour l'identification de traceurs nécessaire à une meilleure interprétation des données issues des études de terrain (Decesari et al., 2002 ; Limbeck et al., 2003 ; Claeys et al., 2004a).

Malgré l'effort important de la communauté scientifique ces dernières années, l'état actuel des connaissances reste cependant lacunaire. Une meilleure compréhension de leurs impacts passe donc par une meilleure connaissance de leur cycle de vie, c'est-à-dire depuis l'émission du précurseur gazeux en passant par son oxydation et par l'identification des composés oxydés jusqu'à leurs évolutions en phase particulaire.

I.2.1 Les précurseurs gazeux d'AOS

Les AOS représentent actuellement 10 à 40 % de la masse totale des aérosols organiques. Leurs émissions globales sont estimées de 12 à 70 Tg/an (Kanakidou et al., 2005 ; Chung et Seinfeld, 2002 ; Derwent et al., 2003). Les sources de COV précurseurs sont diverses et peuvent être classées en sources biogéniques et anthropiques sachant qu'environ 90% des AOS ont une origine biogénique (Kanakidou et al., 2005). De fortes incertitudes subsistent cependant quant à l'évaluation des émissions de précurseurs gazeux d'AOS (de Gouw et al., 2005 ; Heald et al., 2005, 2006 ; Volkamer et al., 2006).

Pandis et al. (1992) ont suggéré qu'un composé est considéré comme précurseur d'AOS s'il possède au minimum sept atomes de carbone. Dans ces conditions, le toluène doit être considéré comme tel alors que le benzène ne le doit pas (Izumi et Fukuyama, 1990). Cependant, de récents travaux ont permis d'étudier la formation d'AOS à partir de précurseurs anthropiques et biogéniques ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à sept. De telles expériences ont été menées avec le benzène (n = 6) (Martín-Reviejo et Wirtz,

2005), l'isoprène (n = 5) (Claeys et al., 2004a,b) et même l'acétylène (n = 2) (Volkamer et al., 2008). L'identification de COV comme précurseurs gazeux d'AOS s'avère donc difficile.

I.2.1.1 Les COV biogéniques (COVB)

Les mesures d'émissions de COVB par les végétaux ont mis en évidence leur importante quantité. Ces dernières varient en fonction de la latitude, de la température, de l'ensoleillement, du stress de la plante, et de l'humidité relative (Tingey et al., 1980 ; Juuti et al., 1990 ; Guenther et al., 1991, 2006). La plupart de ces composés peuvent être classés au sein de la famille des terpènes. Leurs squelettes carbonés sont composés d'unités à cinq carbones. On distingue les hémiterpènes (C_5H_8) tels que l'isoprène et le 2-méthylbut-2-ène-3-ol (ou MBO) ; les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) tels que l' α et le β -pinène, le limonène, le sabinène ; les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) tels que le cadinène, le longifolène ; les diterpènes ($C_{20}H_{32}$) ; et d'autres composés de poids moléculaire supérieurs.

Plus de cinq milles terpènes ont été identifiés (Geron et al., 2000) et les monoterpènes contribuent entre 40 % et 80 % à leurs émissions globales en excluant l'isoprène. Le limonène, l' α et le β -pinène, principaux monoterpènes émis dans l'atmosphère, contribuent respectivement à 26, 39 et 26 % de la masse de monoterpènes émise chaque année (Guenther et al., 1995). La présence de liaisons carbone/carbone insaturées en fait des espèces réactives (Atkinson et Arey, 1998) et ils sont alors susceptibles d'être de bons précurseurs d'AOS biogéniques (AOSB).

Les émissions d'isoprène ont été estimées entre 500 et 750 Tg/an (Guenther et al., 1996, 2006) et représentent environ la moitié des émissions des autres COVB. Les produits d'oxydation de l'isoprène n'ont pas été complètement caractérisés (Surratt et al., 2006) mais des études ont montré la présence de substances humiques (HULIS pour *HUmic-Like Substances*), d'aldéhydes glycols, d'hydroxyacétone, ou de polyols tels que le 2-méthyltétrols, le 2-méthylerythritol et le 2-méthylthreitol (Clements et al., 2007 ; Claeys et al., 2004a) en phase particulaire. A titre d'exemple, la présence de ces polyols est expliquée par l'oxydation de l'isoprène par le radical OH (Claeys et al., 2004a) indiquant alors son rôle de précurseur (Dommen et al., 2006 ; Kleindienst et al., 2006 ; Surratt et al., 2006 ; Ng et al., 2008). Claeys et al. (2004b) ont de plus proposé un processus d'oxydation de l'isoprène en phase aqueuse en présence de peroxyde d'hydrogène constituant alors une source non négligeable d'AOSB. Les sesquiterpènes sont également de bons précurseurs d'AOSB (Griffin et al., 1999a,b). Mais leurs émissions par la végétation sont encore mal quantifiées du fait de leur grande réactivité.

I.2.1.2 Les COV anthropiques (COVA)

La contribution anthropique à la formation globale d'AOS a été estimée à 10 % (Tsigaridis et Kanakidou, 2004). Les émissions de COVA sont estimées à 98 Tg/an (Griffin et al., 1999b) alors que la production d'AOS anthropiques (AOSA) a été estimée à 3,5 Tg/an (Tab.I.1) par un modèle atmosphérique (Henze et al., 2008). Face à cette faible production d'AOSA modélisée, des études de terrain ont montré que les modèles actuels sous estiment leur formation face à la production d'AOSB (Volkamer et al., 2006 ; de Gouw et al., 2005, 2008). Ainsi, les COVA pourraient être responsables de la production supplémentaire d'AOSA comprise entre 3 et 25 Tg/an (Volkamer et al., 2006).

Les feux de forêts sont d'importantes sources de COVA (Holzinger et al., 1999). Parmi eux, les composés aromatiques sont considérés comme les précurseurs majoritaires d'AOSA (Odum et al., 1997 ; Henze et al., 2008). Ces derniers représentent 20 à 30 % de l'ensemble des COV en milieu urbain (Calvert et al., 2002). Le toluène est le composé aromatique le plus abondant en milieu urbain et représente environ 6 % des COV non méthaniques (Jeffries, 1995). Les émissions globales de toluène, de xylène, de triméthylbenzène et des autres composés aromatiques ont pu être estimées respectivement à 6,7 ; 4,5 ; 0,8 ; 3,8 Tg/an (Olivier et al., 1996 ; Tsigaridis et Kanakidou, 2004). Cependant, d'autres composés aromatiques tel que le styrène sont susceptibles de jouer un rôle dans la production d'AOSA (Na et al., 2006).

Une étude de laboratoire portant sur la photoxydation de six alkylbenzènes tels que le toluène, le para, méta et ortho-xylène, ainsi que les 1,2,4 et 1,3,5-triméthylbenzènes a permis de mettre en évidence la présence de composés de dégradation aromatiques en phase particulaire ainsi qu'un grand nombre de composés organiques saturés et insaturés (Yu et al., 1997).

Les COVA non aromatiques tels que les éthers vinyliques (utilisés comme solvants) sont également à considérer comme précurseurs d'AOSA (Sadezky et al., 2006). Le cyclohexène (Hamilton et al., 2006), les amines aliphatiques (Murphy et al., 2007a) et les alcènes (Forstner et al., 1997) tel que le 1,3-butanediène ont également été caractérisés comme tels sachant qu'ils sont également émis par les sources biogéniques. Lors d'un processus de photooxydation du 1,3-butanediène en chambre de simulation en présence d'oxydes d'azote des polyols ont été détectés comme étant les produits de dégradation majeurs (Angove et al., 2006). Cependant, la réactivité de ce précurseur avec l'ozone est relativement faible face à d'autres alcènes (Atkinson et Aschmann, 1993 ; Kramp et Paulson, 2000).

De plus, les amines aliphatiques constituent une importante classe de COV anthropiques. Ils sont majoritairement émis par les feux de biomasse, les véhicules, l'industrie pétrolière, les élevages animaliers et le traitement des eaux usées (Mosier et al., 1973 ; Cadle et Mulawa, 1980 ; Westerholm et al., 1993 ; Kataoka et al., 1996, You et al., 2002). Schade et Crutzen (1995) ont estimé les émissions globales de méthylamine à 150 Gg N/an avec une majorité de triméthylamine. Cependant, les émissions globales d'amines sont encore mal estimées aujourd'hui. Des études en chambre de simulation ont montré leur capacité à former des aérosols par photooxydation (Pitts et al., 1978) et par oxydation initié par le radical nitrate (Erupe et al., 2008). D'autres travaux ont montré que les processus chimiques de formation d'AOSA sont complexes et étroitement liés à la classe d'amine. En effet, les amines tertiaires produisent plus d'aérosol que les amines secondaires et primaires (Murphy et al., 2007).

Ainsi, il existe une grande diversité chimique de précurseurs gazeux d'AOS. La compréhension de ces mécanismes réactionnels de dégradation de ces précurseurs est nécessaire afin d'accéder à la compréhension de la formation de l'AOS dans l'atmosphère réelle.

I.2.2 La réactivité en phase gazeuse des COV

Le processus physique de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase particulaire, qui permet la formation d'AOS, ne peut avoir lieu sans considérer la réactivité chimique des COVA et COVB. Ces réactions sont principalement des réactions d'oxydation et peuvent être initiées par des oxydants atmosphériques tels que l'ozone et les radicaux OH et NO₃ (Seinfeld et Pandis, 2006) ou bien par photolyse.

L'action d'un de ces oxydants sur un COV mène à la formation d'un radical alkyl R^\bullet qui, par réaction avec l'oxygène formera un radical alkylperoxy RO_2^\bullet (Fig.I.4). Ce dernier évoluera vers un radical alkoxy RO^\bullet qui permet la formation de produits de dégradation divers en fonction du COV considéré.

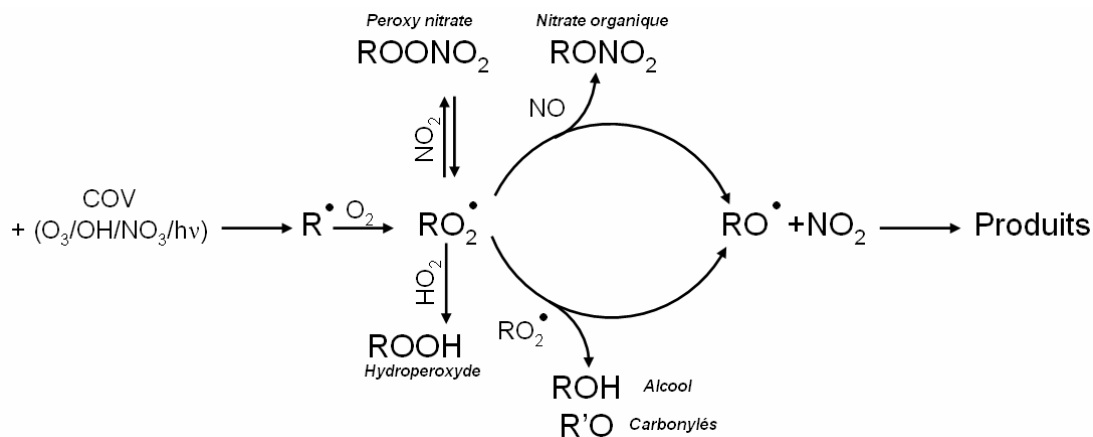


Figure I.4 : Oxydation des COV dans l'atmosphère (d'après Atkinson et Arey, 2003).

- **L'ozone** troposphérique est principalement produit par la photolyse du NO_2 . L'ozonolyse, réaction de l'ozone sur la double liaison d'un hydrocarbure insaturé tels que les COV biogéniques, va permettre la formation d'un ozonide primaire instable qui se décomposera suivant deux voies menant à la formation d'un biradical excité instable, nommé *radical de Criegee*, et d'un carbonyle (Fig.I.5). Ce radical de Criegee va pouvoir se décomposer suivant une voie « *hydroperoxyde* » et donner lieu à la production d'un radical OH et d'un radical alkyl R^\bullet qui évoluera à son tour selon le schéma réactionnel présenté à la figure I.4 pour mener à la formation d'acides carboxyliques, de carbonylés, d'alcool, etc.

Ce radical de Criegee va également pouvoir se stabiliser par collision avec les molécules d'air (Winterhalter et al., 2000). Après sa stabilisation, cet intermédiaire va majoritairement réagir avec l'eau ou avec des composés organiques oxygénés. Les produits issus de ces deux voies réactionnelles ont été identifiés en phase particulaire (Tobias et Ziemann, 2001) et l'importance relative de chacune d'entre elles dépend fortement de la structure de l'alcène initial (Kroll et Seinfeld, 2008). A titre d'exemple, la réaction avec l'eau menant à la formation d'un α -hydroxyhydroperoxyde est majoritaire sous des conditions atmosphériques (Tobias et Ziemann, 2001).

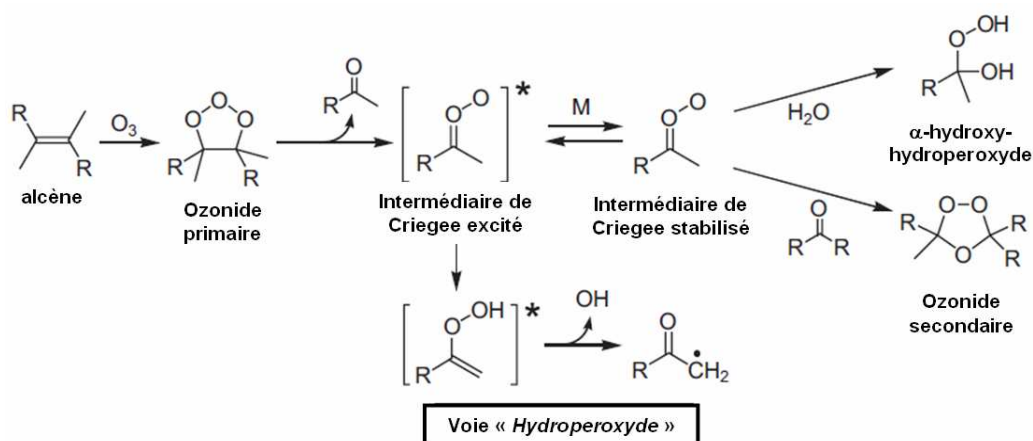


Figure I.5 : Mécanisme simplifié de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Kroll et Seinfeld, 2008).

Certains produits tels que les acides carboxyliques (Kamens et al., 1999), les carbonyles, les hydroxyles, les esters (Rudich et al., 2003, 2007 ; Kawamura et al., 1996), issus de la stabilisation de l'intermédiaire de Criegee ont des pressions de vapeurs assez faibles pour intervenir dans un processus de conversion de gaz en particule.

- **Les radicaux hydroxyles** sont majoritairement produits par photolyse de l'ozone. Il existe cependant d'autres sources de radicaux OH telles que la photolyse de l'acide nitreux HONO (pour $\lambda < 400\text{nm}$) et du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (pour $\lambda < 370\text{nm}$) ainsi que la réaction entre HO₂ et NO. Cependant, le processus de conversion gaz/particules induits par l'action de ce radical sur les doubles liaisons des COVB est bien moins important que l'ozonolyse (Bonn et Moortgat, 2002).

Dans le cas des COVA aromatiques, l'action du radical hydroxyle est représentée par l'arrachement d'un hydrogène sur les éventuels groupements alkyles ou par son addition sur le cycle lui-même (Atkinson et Arey, 2003). Le deuxième cas représente 90 % des attaques et peut conduire à l'ouverture du cycle (Calvert et al., 2002). Tous ces chemins réactionnels sont propices à la formation de nombreux produits de dégradation, aromatiques ou non, qui sont polyfonctionnalisés et le processus de conversion gaz/particule est alors favorisé.

Les réactions avec les radicaux OH et NO₃ sont majoritaires pour les composés aromatiques étant donné que leur ozonolyse est beaucoup plus lente.

- **Les radicaux nitrates** sont principalement produit par l'oxydation du NO₂ par l'ozone. Ces radicaux sont essentiellement actifs la nuit en raison de leur photolyse très rapide le jour. L'action de ces radicaux par addition électrophile sur des COVB tels que des terpènes permet

la formation d'aérosols moins abondante que dans le cas de l'ozonolyse (Bonn et Moortgat, 2002).

- Dans le cas d'une photooxydation, il faut distinguer la photolyse directe du COV ou leur oxydation initiée par des radicaux formés par photolyse. Dans ce dernier cas, la réactivité des oxydes d'azote ($NO+NO_2$) est prépondérante par réaction avec les radicaux peroxy RO_2^* . De même, l'ozone apparaît essentielle au sein des processus photochimiques.

Ainsi, de nombreux produits d'oxydation de faible pression de vapeur participent à la formation des AOS et sont donc engagés dans les processus de conversion gaz/particule appelés nucléation.

I.2.3 La formation des AOS par nucléation

La nucléation (première étape de formation de particules) consiste en la formation de noyaux (ou d'embryons) particulaires à partir de COSV. Une hypothèse porte sur le fait que ces embryons ont une origine ionique (Enghoff et al., 2008). Il faut distinguer les nucléations homogène (formation d'un embryon *sans* la présence d'une particule préexistante) et/ou hétérogène (formation d'un embryon *en présence* d'une particule préexistante). Dans ces deux cas, la nucléation peut faire intervenir une seule espèce (nucléation homomoléculaire) ou plusieurs (nucléation hétéromoléculaire). Ces processus sont gouvernés par des lois thermodynamiques faisant intervenir des paramètres tels que la taille des particules, la tension de surface et le rapport de saturation avec la phase gazeuse.

La nucléation homogène hétéromoléculaire faisant intervenir H_2SO_4 et NH_3 a permis d'expliquer la formation de particules dans l'atmosphère par stabilisation de l'embryon (Nilsson et Kulmala, 1998 ; Kulmala et al., 2000). Cependant, leurs concentrations atmosphériques ne sont pas toujours assez élevées afin de permettre sa croissance (Kulmala et al., 2004b). C'est pourquoi, la condensation d'autres composés gazeux sur l'embryon peut permettre d'expliquer leur grossissement. Cette croissance peut être décrite par la théorie de Köhler faisant intervenir des vapeurs organiques solubles lors de l'activation de l'embryon (Jacobson et al., 2000 ; Kavouras et al., 2002 ; Kulmala et al., 2004a).

Ainsi, les particules formées sont de très petites taille (quelques nanomètres) et ont une durée de vie très courte (quelques minutes) (Delmas et al., 2005). Elles sont rapidement soumises aux processus de condensation et de coagulation. Le processus de condensation représente le transfert de molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante et dépend

essentiellement de la taille de la particule, du coefficient de diffusion du composé gazeux et de sa pression partielle à la surface de la particule.

Le processus de coagulation, quant à lui, représente l'augmentation de la taille des particules par collision entre elles. La probabilité de collision dépend des conditions physiques du milieu (température et pression), de la taille des particules, et de leur concentration.

Cependant, la nucléation homogène est faiblement prépondérante au sein de l'atmosphère réelle. En effet, elle peut intervenir dans des zones « propres » éloignées de toutes sources de pollution, comme en forêt boréale par exemple (Allan et al., 2006). La nucléation hétérogène apparaît alors majoritaire en milieu urbain (Kulmala et al., 2004b). La nucléation induite par des ions a également été mise en évidence (Turco et al., 1998 ; Enghoff et al., 2008).

I.2.4 Le vieillissement des AOS

Les réactions d'oxydation précédemment présentée (I.2.2) donnent lieu à la formation d'un grand nombre de COSV tels que des aldéhydes, des oxy-aldéhydes, des acides carboxyliques, des acides oxy-carboxyliques, des acides dicarboxyliques, des nitrates organiques, etc. (Winterhalter et al., 2003). Ces COSV évoluent constamment dans des cycles d'adsorption et de revoatilisation à la surface des particules avec laquelle les oxydants précédemment décrits peuvent réagir. De plus, des réactions chimiques hétérogènes entre COV et phase particulaire peuvent avoir lieu (Rudich, 2007). La composition chimique de l'AOS évolue donc au cours du temps. Cette évolution est susceptible d'être rapide et des techniques analytiques adaptées sont nécessaires à sa compréhension.

De nombreuses réactions en phase particulaire (Jang et al., 2002 ; Czoschke et al., 2003 ; Jenkin, 2004 ; Johnson et al., 2004, 2005) sont susceptibles d'avoir également lieu. Ces mécanismes très complexes, qui interviennent au cours du processus de croissance et de vieillissement des AOS, induisent une fonctionnalisation importante des composés impliqués dans leur formation. Ces réactions sont nommées réactions d'accrétion (Barsanti et Pankow, 2004), de polymérisation, ou d'oligomérisation et les produits fortement fonctionnalisés, de hauts poids moléculaires et donc très peu volatils, sont appelés polymères ou oligomères. Les oligomères sont de petits polymères constitués d'approximativement 2 à 10 unités monomériques et sont souvent appelés HULIS. Les HULIS doivent leur nom à leur ressemblance avec les acides humiques et fulviques connus comme composants de la matière organique des sols et des milieux aquatiques.

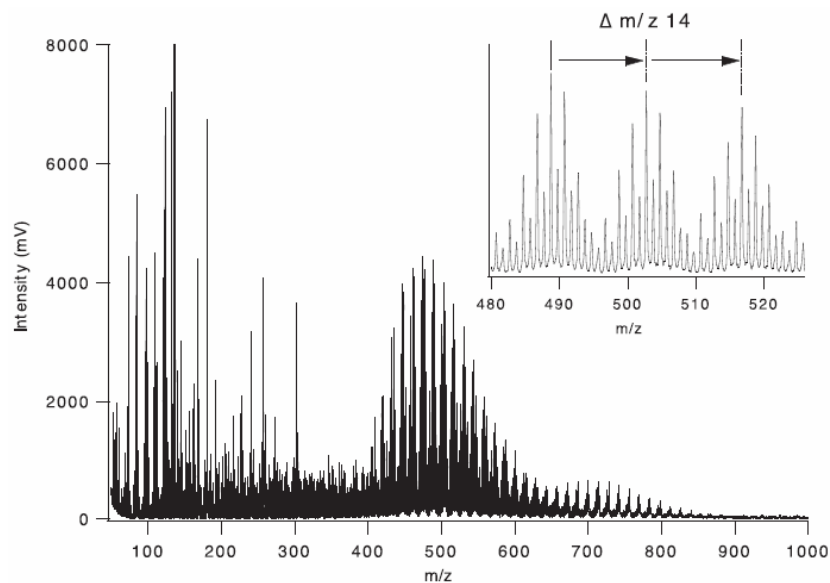


Figure I.6 : Spectre de masse d'AOS issus de la photooxydation du triméthylbenzène obtenu par ionisation laser. Présence de polymères entre les masses 480 et 530 (Kalberer et al., 2004).

La détection de ces produits de hauts poids moléculaires au sein des AOS a permis la mise en évidence expérimentale de ces réactions d'accrétion (Kalberer et al., 2004 ; Tolocka et al., 2004 ; Iinuma et al., 2004 ; Gao et al., 2004a,b). On distingue la condensation aldolique (Casale et al., 2007), la formation de peroxyhémiacétals (Tobias et al., 2000), d'hémiacétal (Garland et al., 2006), d'esters (Szmigielski et al., 2007), d'organosulfates (Surratt et al., 2007a,b), et les réactions de l'intermédiaire de Criegee avec des alcools, des acides ou de l'eau (Zahardis et Petrucci, 2007). De plus, des réactions d'accrétion d'alcènes en présence d'acide ont été observées (Liggio et al., 2007). Certaines études montrent que les processus de polymérisation sont particulièrement favorisés en milieu acide (H_2SO_4 , HNO_3 , acides organiques) (Jang et al., 2002). Ces polymères présentent des signatures spécifiques répétitives sur les spectres de masse d'AOS (Fig.I.6) et sont susceptibles de constituer 20 % de la MOP et plus de 50 % de la masse d'AOS formé en chambre de simulation (Kalberer et al., 2004).

D'autres processus en phase aqueuse sont susceptibles de faire évoluer la composition de l'AOS. Ces derniers concernent la formation d'oligomères par réaction de l'acide pyruvique (produit d'oxydation de l'isoprène) initiée par des radicaux OH (Altieri et al., 2006) ou notamment les réactions en phase aqueuse au sein de gouttelettes de nuages (Hoffer et al., 2004).

De plus, une forte proportion de carbone organique soluble dans l'eau (WSOC pour *Water Soluble Organic Carbon*), dont font partie les polyols précédemment évoqués (I.2.1 ; Ekström et al., 2008), semble être impliquée dans la composition des AOS (Salma et al., 2007 ; Wozniak et al., 2008). La mesure de la fraction organique soluble représente une source d'information importante (Krupa, 2002) puisque, en raison de leur affinité avec l'eau, les WSOC jouent un rôle prépondérant dans la formation des nuages (Novakov et Penner, 1993 ; Mircea et al., 2002) et la formation de brouillard (Facchini et al., 2000 ; Watson et al., 2002).

De part leur composition chimique complexe et leurs petites tailles, les AOS sont alors susceptibles d'être impliqués dans les impacts précédemment décrits. La prévision de ces impacts, par le biais de modèles par exemple, nécessitent de comprendre en profondeur les processus de formation et de vieillissement et donc de pouvoir suivre l'évolution de la composition chimique dans le temps.

Les études qui ont permis de proposer des mécanismes de formation d'AOS consistent essentiellement en la génération de particules en chambre de simulation à partir d'un précurseur gazeux donné permettant l'étude d'un AOS simplifié aux différents stades de sa formation et de son évolution. Ces études n'auraient pu être menées sans l'utilisation de techniques analytiques permettant de caractériser la composition chimique de l'aérosol généré. La plupart de ces techniques correspondent aux méthodes d'analyses dites *off-line* (analyse différée dans le temps par rapport au prélèvement). Le prochain paragraphe s'attache donc à présenter les principales méthodes *off-line* utilisées dans le cadre de l'étude de la fraction organique des aérosols et de mettre en avant leurs avantages et inconvénients. Par la suite, nous distinguerons ces méthodes des techniques *on-line* (analyse en temps réel).

I.3 L'analyse « off-line » de la fraction organique

L'analyse « off-line » de la composition chimique de la fraction organique des aérosols nécessite deux étapes préliminaires que sont le prélèvement de l'aérosol et l'extraction de la matière organique prélevée.

I.3.1 Méthodes de prélèvement sur filtre et d'extraction

Le prélèvement de particules est généralement effectué sur des médias filtrants ou d'impaction. En raison de leur faible coût et de leur important volume d'échantillonnage, les prélèvements sur filtre sont majoritairement utilisés. On distingue les filtres en fibre (de verre, de quartz, ou de cellulose) ou à membrane (en téflon, nylon, ou polycarbonate). Le choix du filtre s'établit en fonction du type d'aérosol à prélever et de la technique d'analyse employée. Dans le cas d'un prélèvement par impaction, les impacteurs en cascade permettent d'obtenir une sélection en taille par étage d'impaction mais l'échantillonnage nécessite généralement plus de temps.

Ces méthodes bénéficient d'une facilité de mise en œuvre mais sont cependant entachées d'artefacts positifs et/ou négatifs qui constituent ainsi un grand inconvénient (Ligoeki et Pankox, 1989 ; McDow et Huntzicker, 1990). Cela signifie que les particules présentes sur le média à analyser sont susceptibles de perdre une partie de leur matière par évaporation (artefacts négatifs) et/ou d'interagir avec la phase gazeuse environnante (artefacts positifs : détection de composés non inclus dans la composition originale des particules) au cours du prélèvement, du stockage ou du transport. Ces artefacts dépendent fortement du temps et du débit du prélèvement. Il a été estimé qu'ils engendrent respectivement 80% de pertes et 50% de gain en masse pour des mesures de OC (Eatough et al., 1990 ; Turpin et al., 1994). Ceci constitue alors une source d'erreur pour l'analyse. Il a été montré que les prélèvements sur filtre contiennent deux fois plus de carbone organique que les prélèvements sur impacteur (Saxena et al., 1998 ; Hering et al., 1990). Ceci est principalement dû aux effets de volatilisation lors de longue période de prélèvement.

Afin de remédier à ces artefacts, des tubes dénudés peuvent être utilisés. Le principe de ces systèmes repose sur la différence de diffusivité entre les molécules de gaz et les particules. Ainsi, la phase gazeuse est piégée par diffusion et adsorption sur les parois du tube dénudé tandis que les particules passent à travers et sont collectées en aval sur un filtre. Ces tubes sont généralement composés d'une structure en nid d'abeille dont la surface interne est recouverte d'une résine qui peut être extraite afin d'analyser la phase gazeuse piégée

(Yu et al., 1999). Il est également possible de placer un adsorbant solide en aval du filtre afin de prélever les composés désorbés du filtre et d'estimer ainsi l'artefact négatif sur l'échantillonnage (Temime et al., 2007).

L'extraction de la matière prélevée sur le média de collection peut être réalisée par l'utilisation d'extracteur assisté par micro ondes, d'un fluide supercritique (Chiappini, 2006a,b) ou d'un soxhlet avec un solvant organique ou de l'eau. La diversité de solubilité des composés organiques reste ici la difficulté majeure afin d'accéder à l'analyse de l'ensemble des composés chimiques prélevés. Les solvants les plus utilisés sont le dichlorométhane, l'hexane, l'acétate d'éthyle, le méthanol (Fraser et al., 2002 ; Claeys et al., 2004a ; Gao et al., 2004a ; Tolocka et al., 2004) et des solutions aqueuses pour les composés solubles dans l'eau (Samburova et al., 2005). A l'issue de cette procédure, l'extrait est généralement pré concentré afin d'y détecter les composés présents à l'état de traces.

I.3.2 L'analyse de la fraction organique

A l'issue des deux précédentes étapes, différentes approches de l'analyse de la fraction organique peuvent être menées. Ces approches concernent l'analyse de la totalité de la masse de la MOP (analyse globale par spéciation EC/OC), l'analyse des fonctions chimiques des composés la constituant (analyse fonctionnelle) et l'accès à sa spéciation moléculaire.

I.3.2.1 La spéciation et l'analyse EC/OC

La méthode classique consiste à dissocier la fraction carbonée en deux classes : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC). Les analyseurs thermiques sont alors très répandus afin d'accéder à des mesures quantitatives de EC et de OC. Le principe de cette technique consiste à convertir le carbone contenu dans les particules en dioxyde de carbone (CO₂) en chauffant progressivement l'échantillon sous atmosphère inerte (He) puis oxydante (O₂). La figure I.7 montre un exemple d'un thermogramme obtenu.

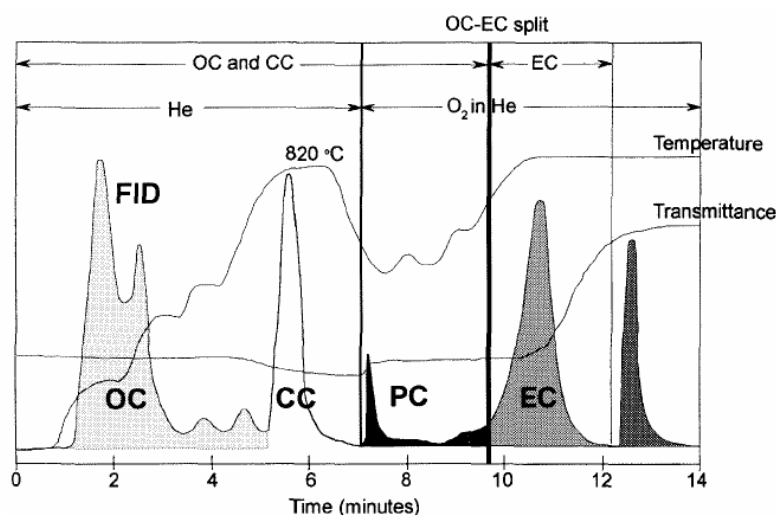


Figure I.7 : Exemple d'un thermogramme d'un échantillon de poussière de roche et de particules Diesel (d'après Birch et Cary, 1996).

Les trois courbes correspondent aux variations de températures, de transmittance du filtre, et de réponse du détecteur FID. Cette dernière présente différents pics qui correspondent à la part organique (OC), aux carbonates (CC), au carbone pyrolytique (PC), et au carbone élémentaire (EC). Le pic final correspond au pic de calibration du méthane (Birch et Cary, 1996). Il est alors possible d'estimer la part de carbone secondaire de l'échantillon par comparaison du rapport EC/OC étant donné que l'EC est nécessairement primaire (Schauer et al., 2003). Des rapports EC/OC forts indiquent une forte contribution des sources primaires alors que de faibles rapports indiquent une contribution importante des AOS (Schauer et al., 2003).

I.3.2.2 L'analyse fonctionnelle

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) (Reff et al., 2007) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des techniques permettant d'accéder à l'analyse des fonctions chimiques de la MOP.

Concernant l'IRTF, les bandes d'absorption dans l'infra rouge correspondent aux fréquences de vibrations de fonctions chimiques rencontrées dans l'échantillon. On distingue notamment les fréquences de vibrations associées aux fonctions aliphatiques, aromatiques, carbonyles, hydroxyles et carboxyles. Cette technique est cependant soumise à des inconvénients. Premièrement, les nombreux recouvrement de bandes d'absorption caractéristiques de fonctions chimiques spécifiques dus à la variété des composés présents (Chou et al., 2005 ; Reff et al., 2007) ne permettent pas d'accéder clairement à l'ensemble de ces fonctions même

si la déconvolution des spectres a permis l'identification des différentes composantes de bandes larges (Holes et al., 1997).

Deuxièmement, l'étalonnage est généralement effectué sur un seul composé considéré comme représentatif de toute une famille chimique. Ceci engendre alors de nombreuses approximations (Reff et al., 2007) étant donné que la position des bandes d'absorption dépendent de la structure moléculaire. C'est pourquoi l'étude préalable de plusieurs étalons a été mise en place (Holes et al., 1997 ; Kaplan et al., 1994). Mais le nombre d'étalons disponibles dans le commerce, généralement de structures proches, reste encore assez faible en considération du grand nombre de composés à identifier et l'analyse directe d'un filtre est nécessairement entachée par la distribution hétérogène des composés à sa surface. L'IRTF permet par exemple de détecter la présence d'organonitrates (Garnes et al., 2002) ou d'organosulfates (Blando et al., 1998) mais ne permet pas de différencier les acides carboxyliques des carbonylés (Kaplan et al., 1994 ; Reff et al., 2007).

La RMN, et plus spécifiquement la RMN du proton (H-RMN), a été utilisée pour la caractérisation qualitative des HULIS dans la MOP (Havers et al., 1998) et les fonctions carboxyliques sont actuellement les seules à être détectées quantitativement (Tagliavini et al., 2006). Cette technique a également permis de déterminer les groupes fonctionnels de molécules organiques composant la WSOC (Decesari et al., 2000). Les études de H-RMN sont généralement couplées à des études de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL/SM) afin d'exploiter plus facilement les résultats obtenus (Decesari et al., 2006). Ce couplage a été utilisé dans le cadre de l'étude de l'ozonolyse de l' α -pinène (Schrader et al., 2001).

La spectrométrie de masse tandem (MS / MS) a également été utilisée pour l'analyse de la MOP (Tolocka et al., 2004) et plus spécifiquement pour son analyse fonctionnelle. En effet, cette technique a permis d'accéder quantitativement aux fonctions chimiques carboxyliques (R-COOH) (Dron, 2007), nitros (R-NO₂) (Dron, 2008a) et carbonyles (R-CO-R') (Dron, 2008b).

I.3.2.3 La spéciation moléculaire

Les techniques chromatographiques sont très utilisées pour l'analyse de la fraction organique particulaire. A la suite des étapes de prélèvement et d'extraction précédemment présentées, ces techniques font appel à deux étapes successives que sont la séparation des composés constituant l'extrait obtenu et leur détection.

La séparation des composés a lieu au sein d'une colonne. Cette dernière correspond à une colonne capillaire dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) qui offre une très bonne séparation mais n'est pas adaptée aux composés polaires ou peu volatils, thermolabiles, ni aux composés ayant d'importantes masses moléculaires (>500 uma). La technique de dérivation permet de rendre certains composés plus volatils afin de les éluer. Le principe théorique de cette étape est décrit par Grob (1995).

L'analyse de cet extrait peut alors être réalisé par différentes techniques. Le choix est déterminé en considération des propriétés physico-chimiques des composés étudiés et des informations à obtenir. Le couplage entre chromatographie et spectrométrie de masse est la méthode la plus adaptée et la plus fiable pour l'identification et la quantification moléculaire de composés organiques (Forstner et al., 1997). Cette méthode a la capacité de détecter plus d'un millier de composés initialement présents en phase particulaire (Pio et al., 2001). Alors que la CPG/SM ne permet pas la détection de composés de haut poids moléculaire (Chiappini, 2006a), la CL/SM en a la capacité (Kiss et al., 2003 ; Ng, 2007 ; Inuma et al., 2007) mais le nombre de composés analysés dans un mélange complexe reste cependant également limité (Jakober et al., 2006). Le couplage entre chromatographie liquide et spectrométrie de masse permet l'analyse de composés polaires, comme les acides carboxyliques et les carbonyles ; apolaires, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Hayen et al., 2003) ; labiles thermiquement ; et peu ou non volatils. A titre d'exemple, cette technique a été utilisée lors de l'étude de l'oxydation de l' α -pinène par l'ozone (Fig.I.8). Une trentaine de composés ont été identifiés permettant alors de proposer un mécanisme réactionnel (Winterhalter et al., 2003). Il a été montré lors de cette étude que les acides cis-pinique et cis-pinonique ainsi que les isomères de l'acide hydroxy-pinonique et un composé possédant une masse moléculaire de 172 g.mol^{-1} représentent les produits de dégradation majoritaires identifiés en phase particulaire.


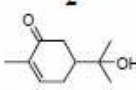



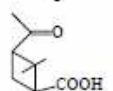
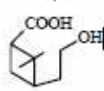
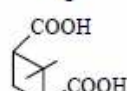
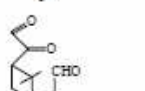


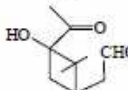

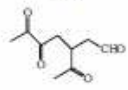
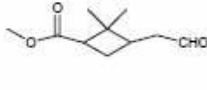
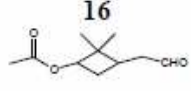
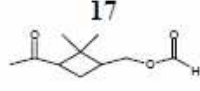
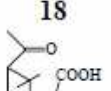


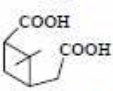
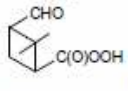
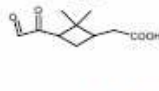
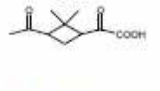
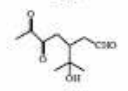

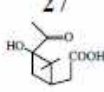

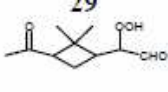
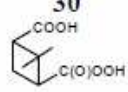
<p>1</p>  <p>2-hydroxy-3-pinaneone 2-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-one</p>	<p>2</p>  <p>8-hydroxy-menthen-6-one 5-(1-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-2-methyl-cyclohex-2-enone</p>	<p>3</p>  <p>pinonaldehyde (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-acetaldehyde</p>	<p>4</p>  <p>pinalic acid 2,2-Dimethyl-3-(2-oxo-ethyl)-cyclobutane-carboxylic acid</p>	<p>5</p>  <p>pinalic acid (3-Formyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-acetic acid</p>
<p>6</p>  <p>norpinonic acid 3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutanecarboxylic acid</p>	<p>7</p>  <p>M_n 172 "pinolic acid" 3-(2-Hydroxy-ethyl)-2,2-dimethyl-cyclobutane-carboxylic acid</p>	<p>8</p>  <p>norpinic acid 2,2-Dimethyl-cyclobutane-1,3-dicarboxylic acid</p>	<p>9</p>  <p>10-keto-pinonaldehyde (3-Acetyl-3-oxo-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-acetaldehyde</p>	<p>10</p>  <p>4-keto-pinonaldehyde (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-2-oxo-acetaldehyde</p>
<p>11</p>  <p>10-OH-pinonaldehyde [3-(2-Hydroxy-ethanoyl)-2,2-dimethyl-cyclobutyl]-acetaldehyde</p>	<p>12</p>  <p>1-OH-pinonaldehyde (3-Acetyl-3-hydroxy-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-acetaldehyde</p>	<p>13</p>  <p>4-OH-pinonaldehyde (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-2-hydroxy-acetaldehyde</p>	<p>14</p>  <p>3-Acetyl-5,6-dioxo-heptanal</p>	<p>15</p>  <p>pinalic acid methyl ester 2,2-Dimethyl-3-(2-oxo-ethyl)-cyclobutanecarboxylic acid methyl ester</p>
<p>16</p>  <p>Acetic acid 2,2-dimethyl-3-(2-oxo-ethyl)-cyclobutyl ester</p>	<p>17</p>  <p>Formic acid 3-acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl ester</p>	<p>18</p>  <p>pinonic acid (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-acetic acid</p>	<p>19</p>  <p>β-hydroxy-hydroperoxyde 2-Hydroperoxy-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol</p>	<p>20</p>  <p>β-hydroxy-hydroperoxyde 3-Hydroperoxy-2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol</p>
<p>21</p>  <p>pinic acid 3-Carboxymethyl-2,2-dimethyl-cyclobutane-carboxylic acid</p>	<p>22</p>  <p>pinalic-peroxy acid 2,2-Dimethyl-3-(2-oxo-ethyl)-cyclobutane-carboxylic acid</p>	<p>23</p>  <p>7-keto-pinonic acid [2,2-Dimethyl-3-(2-oxo-ethanoyl)-cyclobutyl]-acetic acid</p>	<p>24</p>  <p>4-keto-pinonic acid (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-2-oxo-acetic acid</p>	<p>25</p>  <p>3-(1-Hydroxy-1-methyl-ethyl)-5,6-dioxo-heptanal</p>
<p>26</p>  <p>10-OH-pinonic acid [3-(2-Hydroxy-ethanoyl)-2,2-dimethyl-cyclobutyl]-acetic acid</p>	<p>27</p>  <p>1-OH-pinonic acid (3-Acetyl-3-hydroxy-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-acetic acid</p>	<p>28</p>  <p>4-OH-pinonic acid (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-2-hydroxy-acetic acid</p>	<p>29</p>  <p>4-hydroperoxy-pinonaldehyde (3-Acetyl-2,2-dimethyl-cyclobutyl)-2-hydroperoxy-acetaldehyde</p>	<p>30</p>  <p>peroxy-pinic acid 3-Hydroperoxycarbonylmethyl-2,2-dimethyl-cyclobutane-carboxylic acid</p>

Figure I.8 : Structures et noms de produits d'oxydations majeurs détectés lors de l'oxydation de l'αpinène par l'ozone (Winterhalter et al., 2003).

De récentes études ont utilisé la CPG bidimensionnelle (CPG x CPG) couplée à un spectromètre de masse à temps de vol afin d'accéder à la composition chimique de la MOP atmosphérique (Hamilton et al., 2004, 2005). Le principe de cette technique est basé sur l'utilisation de deux colonnes en parallèle (l'une spécifique de la volatilité des analytes et l'autre de leur polarité) et permet d'accéder à une identification des composés encore plus exhaustive (Kallio et al., 2003 ; Shimmo et al., 2004).

	Compound	Type	Aerosol concentration (ng m ⁻³)	Percentage of aerosol mass	Uncertain
1	Glyoxylic acid	Acid	[105]	0.031	High
2	Acetic acid	Acid	Co-elution		
3	4-Oxo-pentanoic acid	Acid	[1625]	0.471	High
4	4-Oxo-2-pentenoic acid	Acid	[336]	0.098	High
5	Benzaldehyde	Aromatic	160	0.046	Low
6	Benzyl alcohol	Aromatic	24	0.007	Low
7	Benzoic acid	Aromatic	20	0.006	Low
8	Phenol	Aromatic	5	0.001	Low
9	2-methyl-phenol	Aromatic	20	0.006	Low
10	4-methyl-phenol	Aromatic	18	0.005	Low
11	2-hydroxybenzaldehyde	Aromatic	Co-elution		
12	4-hydroxybenzaldehyde	Aromatic	Co-elution		
13	3,4-dihydroxybenzaldehyde	Aromatic	14	0.004	Low
14	3,5-dihydroxybenzaldehyde	Aromatic	5	0.001	Low
15	2-methyl-1,4-benzenediol	Aromatic	9	0.003	Low
16	3-methyl-1,2-benzenediol	Aromatic	16	0.005	Low
17	4-methyl-1,2-benzenediol	Aromatic	13	0.004	Low
18	5-methyl-2-nitrophenol	Aromatic	160	0.046	Low
19	3-methyl-4-nitrophenol	Aromatic	18	0.005	Low
20	4-methyl-2-nitrophenol	Aromatic	10	0.003	Low
21	2-methyl-3-nitrophenol	Aromatic	6	0.002	Low
22	2,5-dihydroxybenzoic acid	Aromatic	Below detection limit		
23	2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde	Aromatic	Co-elution		
24	4-hydroxy-3-nitrobenzyl alcohol	Aromatic	7	0.002	Low
25	Oxazole, 4,5-dimethyl-	Cyclic nitro	No standards		
26	Paramethadione	Cyclic nitro	No standards		
27	1,4-Cyclohex-2-enedione	Cyclohexdione	730	0.212	Low
28	5-methyl-o-benzoquinone	Cyclohexdione	156	0.045	Low
29	2-methyl-p-benzoquinone	Cyclohexdione	37	0.011	Low
30	2-hydroxy-5-methyl-p-benzoquinone	Cyclohexdione	24	0.007	Low
31	Methyl-cyclohexene-tri-carbonyl	Cyclohextrione	No standards		
32	2-Cyclopentene-1,4-dione	Cyclopentidione	2236	0.648	Medium
33	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	Cyclopentidione	206	0.060	Medium
34	1,3-Cyclopentanedione	Cyclopentidione	198	0.057	Medium
35	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	Cyclopent-one	551	0.160	Medium
36	Glyoxal	Dicarbonyl	Poor peak shape		
37	4-oxo-2-pentenal	Dicarbonyl	2191	0.635	High
38	2,3-dihydro-1,4-dioxin	Dioxin	No standards		
39	2,3-dihydro-5,6-dimethyldioxin	Dioxin	No standards		
40	Furan, 2-methyl-	Furan	2233	0.647	Medium
41	Furfural	Furan	385	0.112	Low
42	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	Furan	311	0.090	Low
43	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	Furan	241	0.070	Low
44	5-Acetyl-2-furanmethanol	Furan	117	0.034	Low
45	2-acetyl-5-methyl-furan	Furan	90	0.026	Low
46	2,5-Furandione, dihydro-	Furandione	1466	0.425	Low
47	2,5-Furandione	Furandione	556	0.161	Low
48	2,5-Furandione, 3 methyl	Furandione	1949	0.565	Low
49	2,5-Furandione, dihydro-3-methyl-	Furandione	1759	0.510	Low
50	2,4(3H,5H)-Furandione, 3-methyl-	Furandione	170	0.049	Low
51	2(5H)-Furanone	Furanone	127	0.037	Low
52	Butyrolactone	Furanone	41	0.012	Low
53	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	Furanone	2972	0.861	Low
54	2(5H)-Furanone, 3-methyl-	Furanone	209	0.061	Low
55	Dihydro-2(3H)-furanone, 5-methylene	Furanone	190	0.055	Low
56	4-Methyl-5H-furan-2-one	Furanone	149	0.043	Low
57	3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	Furanone	152	0.044	Low
58	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	Furanone	146	0.042	Low
59	3-acetyl-dihydro-2(3H)-furanone	Furanone	61	0.018	Low
60	2-Propanone, 1-hydroxy-	Linear ovoc	1474	0.427	High
61	2-Propenal, 2-methyl-	Linear ovoc	1440	0.417	High
62	2-Butanone, 3-hydroxy-	Linear ovoc	1124	0.326	High
63	3-hydroxybutenone	Linear ovoc	940	0.272	High
64	5-Hexen-2-one	Linear ovoc	898	0.260	High
65	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	Linear ovoc	864	0.251	High
66	2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	Linear ovoc	828	0.240	High
67	2,3-Pentanedione	Linear ovoc	826	0.239	High
68	2-Butenal, (E)-	Linear ovoc	817	0.237	High
69	3-Penten-2-one	Linear ovoc	739	0.214	High
70	3-Hexene-2,5-dione	Linear ovoc	721	0.209	High
71	3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	Pyran	Co-elution		
72	5-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	Pyran	295	0.086	Low
73	3,5-dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	Pyran	482	0.140	Medium
74	5,6-dihydro-4-methyl-2H-pyran-2-one	Pyran	300	0.087	Medium
	Total identified			9.848	

Figure I.9 : Composés quantifiés lors de l'analyse off-line par TD-GC x GC-TOF-MS d'un AOS formé en chambre de simulation par photo-oxydation du toluène (d'après Hamilton et al, 2005).

Cette technique a permis de détecter plus d'une dizaine de milliers de composés de la MOP atmosphérique (Hamilton et al., 2004). Mais seulement une centaine ont pu être identifiés en raison du manque de composés de référence. A titre d'exemple, les produits de dégradation impliqués dans la formation d'AOS issus de la photooxydation du toluène en chambre de simulation ont été identifiés par Hamilton et al. (2005) à la hauteur de 10% en masse de l'aérosol, ce qui reste encore assez faible (Fig.I.9). Les composés détectés ont été identifiés comme étant des acides carboxyliques, des composés aromatiques, des dicarboxylés, des furanes, des furanones, des furandiones et des pyranones. Cette étude illustre bien cette difficulté d'analyse même dans le cas où une seule molécule précurseur a été photooxydée.

Il est important de préciser que des méthodes dites « *semi-continues* » ont été développées afin de réduire les artefacts liés au prélèvement en automatisant les étapes de prélèvement et d'analyse. C'est le cas, par exemple, de la technique nommée *Particle Into Liquid Sample* (PILS) (Khlystov et al., 1995) qui consiste à dissoudre les particules au sein de gouttes d'eau analysées en temps réel (ou non) par des techniques telle que la chromatographie ionique. Mais cette méthode restreint cependant l'analyse au WSOC.

L'analyse élémentaire semi-continue d'aérosols a été effectuée par ICP-MS en sélectionnant la taille des particules en amont grâce à un analyseur à mobilité différentielle (Myojo et al., 2002). Cependant, l'utilisation de cette technique limite les applications de terrain de part sa taille et sa difficulté de transport. C'est pourquoi, Duan et al. (2000) ont développé une technique d'analyse portable sur le principe de l'ionisation par plasma couplée à la spectroscopie d'émission atomique.

Ainsi, les techniques *off-line* permettent d'accéder à la composition chimique détaillée de la phase particulaire atmosphérique. Cependant, dans le cadre de leur utilisation, l'étape de prélèvement est soumise à de nombreux artefacts. Un autre inconvénient majeur de ces techniques lié à cette étape reste leur faible résolution temporelle d'analyse en raison des temps de prélèvements parfois très long. Ce dernier limite l'accès à l'étude ainsi qu'à la compréhension des mécanismes de formation et de vieillissement des AOS étant donné que ces processus sont supposés être rapides.

C'est pourquoi, d'autres techniques, dites *on-line* et basées sur l'analyse de particules en temps réel, ont été développées dans le but de s'affranchir de ces problèmes. Ces dernières permettent de coupler directement les étapes de prélèvement, d'analyse et de détection et font appel à la spectrométrie de masse.

**Partie II – Etat de l’art de la
Spectrométrie de Masse à
Aérosols (SMA)**

Partie II - Etat de l'art de la Spectrométrie de Masse à Aérosols (SMA)

II.1 Principes généraux de fonctionnement

Les techniques dites « *on-line* » permettent d'accéder à la composition chimique de particules individuelles quasi instantanément (en temps réel) et sans aucun contact mécanique. Elles permettent de limiter les inconvénients précédemment décrits lors de l'étude de l'évolution chimique de particules.

Deux techniques permettent d'accéder à ce type d'informations : la spectrométrie d'émission optique sur plasma induit par laser (Carranza et al., 2001) (LIBS) et la spectrométrie de masse à aérosols (SMA).

La LIBS, qui permet d'accéder à la composition élémentaire de particules en temps réel, est cependant bien moins sensible que la SMA. En effet, si la spectrométrie de masse a été intégrée au sein de plusieurs méthodes *off-line* elle fait aujourd'hui l'objet d'une grande contribution au domaine de l'analyse chimique en temps réel des aérosols en raison de sa grande sensibilité. En effet, une particule ayant un diamètre de 300 nm et une masse volumique de 1,5 g/cm³ a une masse d'environ 21 fg ce qui est inférieur à la limite de détection de la plupart des techniques analytiques. Ces 21 fg correspondent à 64 millions de molécules ayant une masse molaire de 200 g.mol⁻¹. Le signal obtenu en spectrométrie de masse correspondant à l'ionisation d'une fraction de ce nombre de molécules permet alors d'accéder à une identification chimique.

De plus, contrairement à la LIBS, la SMA permet d'accéder à l'analyse moléculaire de la fraction organique. Cette méthode apparaît alors comme la plus adaptée à l'analyse en temps réel de processus d'évolution de particules organiques et en l'occurrence de l'AOS.

Plusieurs publications scientifiques ont permis de décrire la plupart des caractéristiques des SMA existants ainsi que leurs applications scientifiques (Johnston, 2000 ; Noble and Prather, 2000 ; Sullivan et Prather, 2005 ; Coe and Allan, 2006).

Les SMA permettent d'accéder, en temps réel, à la composition chimique de particules avec un principe de fonctionnement en quatre étapes (Fig.II.1) :

➔ **1 : L'entrée de l'aérosol** a pour rôle d'échantillonner de manière représentative les aérosols en terme de quantité et de distribution en taille. Son rôle technique est d'introduire les particules au sein d'un système sous vide, de les focaliser le long d'un axe sous la forme

d'un faisceau le plus fin possible, de séparer la phase particulaire de la phase gazeuse, de les accélérer et si possible de donner une vitesse aux particules qui dépend de leur taille.

→ **2 : L'étape de détection** permet la détermination de la taille d'une particule individuelle, de déterminer si les particules entrent au sein du système, et de synchroniser leurs arrivées successives au centre de la région d'ionisation avec le ou les laser de vaporisation/ionisation.

→ **3 : Les étapes de vaporisation et d'ionisation** permettent respectivement de vaporiser les constituants de l'aérosol et de les **ioniser** en phase gazeuse.

→ **4 : Le spectromètre de masse** permet finalement d'accéder à la composition chimique de la particule de part l'analyse des ions formés.

Interface «aérosol»			Spectrométrie de masse	
Entrée de l'aérosol	Détection et détermination de la taille	Vaporisation	Ionisation	Analyseur de masse
Capillaire	Détection de l'intensité de lumière diffusée	Désorption + Ionisation à un laser		Temps de vol
Lentilles aérodynamiques	Temps de vol entre deux laser	Laser IR	Laser UV	Quadrupôle
Orifice	Temps de vol particulaire (détection chimique)	Impact sur une surface chauffante	Impact électronique	Trappe ionique
	Pré-sélection	Cryocollection + Désorption thermique	Ionisation chimique	
1	2	3		4

Figure II.1 : Les quatre étapes clés du fonctionnement d'un spectromètre de masse à aérosols et les différentes configurations envisageables (d'après Jimenez, 2005).

Un SMA basé sur un principe d'étude particule par particule est caractérisé par un taux d'analyse, ou hit rate (HR) défini tel que $HR = n_a/n_d$ avec n_a le nombre de particules analysées chimiquement à l'issue des étapes n°3 et 4 et n_d le nombre de particules détectées lors de l'étape n°2. Ce dernier dépend alors de la concentration en aérosol, du flux volumique de l'instrument, de l'efficacité de transmission de l'entrée à aérosol, du recouvrement entre faisceau de particules et faisceau laser de vaporisation/ionisation, de la fréquence maximale d'utilisation du ou des laser, et de l'efficacité de vaporisation/ionisation de la particule (Kane et Johnston, 2000). A titre d'exemple, la figure II.2 présente le taux d'analyse d'un SMA

(carrés blancs, *hit rate*) et la distribution en nombre de particules détectées par l'étape n°2 de détection de l'instrument (*particules sized*, distribution grise claire) en fonction de leurs diamètres aérodynamiques d_{aev} (Su et al., 2004).

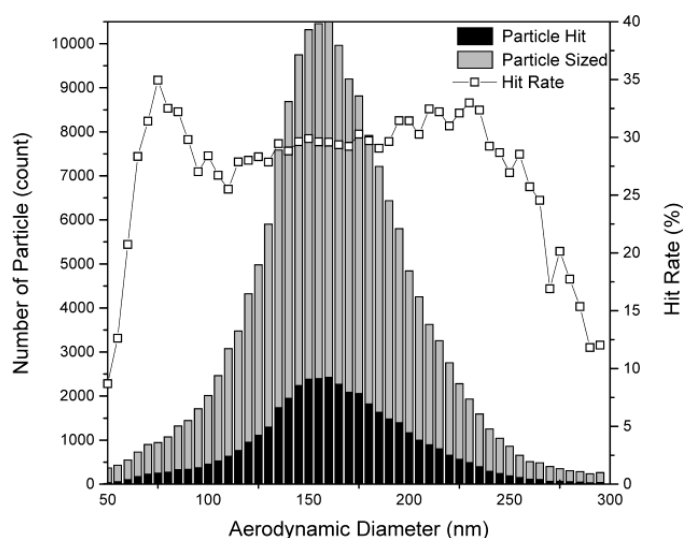


Figure II.2 : Taux d'analyse (*hit rate*) et distribution en nombre de particules détectées en fonction de leurs diamètres aérodynamiques d_{aev} , (Su et al., 2004).

Il apparaît clairement que toutes les particules analysées ne sont pas analysées chimiquement. Pour cet instrument, 25 à 35 % des particules ayant des diamètres aérodynamiques compris entre 70 nm et 250 nm sont analysées. L'ensemble des paramètres décrit ci-dessus fera l'objet de discussions au cours des prochains paragraphes ainsi que dans la partie III de ce manuscrit.

La difficulté d'obtenir un échantillonnage représentatif réside également dans les méthodes d'introduction des particules. Ces méthodes ne doivent pas perturber les états physiques et chimiques des particules individuelles. En effet, les phénomènes de volatilisation et de cristallisation sont possibles au cours de cette étape et peuvent mener à des conclusions erronées.

Récemment, un instrument commercial basé sur le principe de fonctionnement à quatre étapes précédemment décrit (ATOFMS, Société TSI) (Prather et al., 1994) vient d'être retiré du marché. Cet ATOFMS avait la possibilité d'analyser les cations et les anions (TOF bipolaire) pour une même particule individuelle. Ainsi, un seul instrument commercial est actuellement disponible (AMS, Société Aerodyne) mais ne permet pas d'accéder à la composition de particules individuelles. Plus de 45 groupes, au niveau mondial, utilisent des SMA dans différents buts telles que l'étude des aérosols atmosphériques (Sullivan et Prather, 2005), l'étude des aérosols de combustion (Zimmermann et al., 2003), l'étude théorique des

processus atmosphériques et des aérosols en rapport avec l'industrie (Reents et al., 1995 ; Mahadevan et al., 2002 ; Park et al., 2005). La plupart des publications scientifiques actuelles liées aux SMA font références à des mesures de terrain plutôt qu'à de nouveaux développements. Il est à noter qu'aucun développement de SMA basé sur un principe d'analyse particule par particule n'a été effectué en France.

L'analyse en temps réel des aérosols par spectrométrie de masse peut être effectuée par une variété d'instruments au vu des nombreuses combinaisons possibles présentées figure II.1 (Jimenez, 2005).

Par la suite nous discuterons ces différentes étapes en proposant une approche technique ainsi qu'une analyse critique. Cela nous permettra d'évaluer quelles informations sont accessibles avec les diverses solutions techniques existantes.

II.2 Les techniques d'introduction des particules

La première étape d'un SMA consiste en l'introduction de la matière particulaire dans le système sous vide. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la méthode adoptée ne doit pas modifier l'état physico-chimique des particules étant donné que toute contamination, cristallisation, altération ou évaporation pourrait fausser l'analyse. Trois types d'entrée d'aérosol sont utilisés afin d'introduire des particules atmosphériques vers un système sous vide. On distingue les orifices, les capillaires et les lentilles aérodynamiques.

Les tableaux II.1A, B et C présentent les principales entrées à aérosols utilisées par différents groupes. Pour chaque type d'entrée, ces tableaux présentent respectivement le diamètre de l'orifice d'entrée, le diamètre des orifices pour les lentilles aérodynamiques, le débit au sein de ces entrées, la distance entre la sortie de ces entrées et la région de vaporisation/ionisation du spectromètre de masse et la gamme de diamètre transmis par ces dernières. Les références sont classées par ordre chronologique.

Tableau II.1 : Les différents types d'entrée à aérosols, (A) Les orifices, (B) Les capillaires, (C) Les lentilles aérodynamiques

(A)

Type d'entrée	Diamètre de l'orifice (μm)	Débit (L min^{-1})	Distance entre la sortie de l'orifice et la région de vaporisation/ionisation (mm)	Limite de transmission en taille (μm)	Références
Orifice	500//300//400	2,4	20,5	0,2	Hinz et al., 1994
	500 // 500 // 1000	1,5	263,9	0,25	Carson et al., 1995
	342 // 500 // 500	/	200	0,2	Gard et al., 1997
	300	0,9	/	0,4	Weiss et al., 1997
	500 // 500 // 250	2,5	/	/	Reilly et al., 1997
	/	/	/	/	Ge et al., 1998
	342 // 500 // 500	/	/	0,08	Gälli et al., 2001
	/	/	/	0,3	Tan et al., 2002
	300 // 100 // 100 // 100	/	/	/	Phares et al., 2002
	500 // 400 // ?	/	/	0,2	Vogt et al., 2003
	400 // 300 // 500	/	/	/	Bente et al., 2006
	/	/	/	0,2	Huang et al., 2007

(B)

Type d'entrée	Diamètre des capillaires (μm)	Débit (L min^{-1})	Distance entre la sortie du capillaire et la région de vaporisation/ionisation (mm)	Limite de transmission en taille (μm)	Références
Capillaire	100 // 350	/	/	/	Sinha, 1984
	160 // 500 // 500 // 1000	/	/	<1	Prather et al., 1994
	530 // 1000 // 1000	/	150	/	Reents et al., 1994
	530 // 460 // 380	1,2	/	/	Murphy et Thomson, 1995

(C)

Type d'entrée	Diamètre de l'orifice d'entrée (μm)	Diamètre orifices (mm)	Débit (L min^{-1})	Diamètre de la buse d'accélération (mm)	Distance entre sortie de la buse d'accélération et vaporisation/ionisation (mm)	Limite de transmission en taille (μm)	Références
Lentilles aérodynamiques	110	5/4,5/4/3,75/3,5 (5 orifices)	0,095	3	/	0,01 (théorique)	Kane et al., 2001a
	100	/	/	/	/	1	Woods et al., 2001
	110	5 / 4,8 / 4,5 / 4,3 / 4 (5 orifices)	0,075	3	/	0,095	Su et al., 2004
	150	5 / 4 / 3 / 3 (4 orifices)	0,3	3	/	0,3	Erdmann et al., 2005
	100	/	0,1	/	/	0,05	Zelenyuk et al., 2005
	200	5/4,5/4/3,75 (4 orifices)	0,3	3	40	0,15	Cziczo et al., 2006

Bien que ces systèmes soient les plus utilisés, leurs performances respectives les distinguent les uns des autres. Les paragraphes suivant présentent alors une description ainsi que les avantages et inconvénients de chacun d'entre eux.

II.2.1 Description, avantages et inconvénients des trois principaux types d'entrées

II.2.1.1 Transmission et divergence du faisceau de particules

De part leur masse et leur inertie, les particules sont focalisées et un jet de particules plus ou moins divergent se forme. La divergence est une notion importante pour un faisceau de particules. En effet, plus la divergence d'un faisceau est forte plus la transmission des particules sera mauvaise au niveau de la région de vaporisation/ionisation du spectromètre de masse. Pour ces trois systèmes, le nombre de Stokes St définit le comportement d'une particule dans un flux et plus particulièrement sa trajectoire déviant de l'axe de focalisation.

Ce nombre St est défini tel que $St = \tau v / df_n$ avec τ la distance d'arrêt d'une particule et v sa vitesse moyenne à travers un orifice de diamètre df_n (Renoux et Boulaud, 1998). Si $St \ll 1$, les particules suivent les lignes de courant du gaz porteur. Si $St \gg 1$, les particules possèdent leurs propres trajectoires grâce à leurs inerties et ne sont plus influencées par le gaz. Si $St = 1$, les particules sont bien focalisées le long de la ligne centrale du flux de gaz (Johnston, 2000).

- **Les orifices** sont caractérisés par une focalisation des particules en un point. La distance de ce point (en aval de l'entrée) est variable selon le diamètre de l'ouverture. Or, pour des orifices ayant une ouverture inférieure au millimètre, cette distance est très courte et il n'est donc pas possible de disposer une chaîne analytique en ce point. L'analyse s'effectue donc en aval de ce point focal où le faisceau devient assez divergent. Ceci est le principal inconvénient. Un autre désavantage reste la dépendance entre les propriétés de focalisation et le diamètre des particules. En effet, les orifices peuvent être utilisés afin de transmettre des particules de diamètre donné (Fernandez de la Mora et Riesco-Chueca, 1988 ; Rao et al., 1993). Pour ce faire, il est nécessaire d'ajuster la pression en amont de l'orifice afin de focaliser des particules de diamètres différents. Mais un diamètre à la fois sera transmis en fonction des conditions imposées. Le diamètre d_p transmis peut être exprimé tel que (Baron et Willeke, 2001) :

$$d_p = \sqrt{(1,66\lambda)^2 + d_{p,max}^2} - 1,66\lambda \quad (\text{II.1})$$

avec l'approximation sur le facteur de correction de Cunningham telle que :

$$C_c = 1 + 1,66 \left(\frac{2\lambda}{d_p} \right) \quad (\text{II.2})$$

et le diamètre maximal $d_{p,max}$ focalisé par l'orifice tel que :

$$d_{p,max} = \sqrt{\frac{18\mu df_n St}{\rho_p V_{orifice}}} \quad (\text{II.3})$$

où μ est la viscosité de l'air, df_n le diamètre de l'orifice, ρ_p la masse volumique de la particule, $V_{orifice}$ la vitesse du flux à travers l'orifice, λ le libre parcours moyen des molécules de gaz et St le nombre de Stokes correspondant à une correcte focalisation, soit $St = 1$.

Il est alors possible de déterminer la taille à focaliser le plus efficacement en ajustant $d_{p,max}$ ou λ dans l'équation (II.1). Concernant la valeur de $d_{p,max}$, le nombre de Stokes de focalisation St peut être ajusté quelque peu en changeant la géométrie de l'orifice. Le diamètre de l'orifice df_n peut naturellement être modifié. Une plus petite ouverture df_n conduit à un plus petit $d_{p,max}$

et par conséquent à un plus petit d_p . Et plus df_n est petit, plus le flux volumique qui passe à travers est faible. En d'autres termes, diminuer l'ouverture d'un orifice df_n amène à échantillonner de plus petites particules avec un flux volumique réduit.

De plus, la valeur de λ peut être modifiée en contrôlant la pression en amont de l'orifice. Ainsi, comme nous l'avons spécifié plus haut, une pression donnée en amont de l'orifice correspond à la transmission d'un diamètre de particule donné.

Ces systèmes ont pour avantages d'être simples et d'être capables d'introduire des particules inférieures à 10nm tout en limitant leur temps de résidence au sein de l'entrée de l'instrument.

- **Les capillaires** permettent d'introduire une gamme plus large de particules de diamètres généralement supérieurs à 100 nm avec une divergence plus faible que les orifices. Une combinaison de plusieurs capillaires peut encore améliorer les propriétés de focalisation (Israel et Friedlander, 1967).

L'écoulement d'un fluide à travers un capillaire est défini par un nombre de Stokes à l'entrée St_e et un nombre de Stokes à la sortie St_s . A l'entrée, les particules étant caractérisées par $St_e \ll 1$ suivent les lignes de courant du gaz porteur et si $St_e \gg 1$, les particules n'entrent pas ou se déposent sur les parois internes. A la sortie, les particules caractérisées par $St_s \gg 1$ continuent leurs trajectoires et seront focalisées au sein du spectromètre de masse et celles caractérisées par $St_s \ll 1$ divergent (Johnston, 2000).

Deux inconvénients majeurs n'ont pas permis leur large utilisation au sein des instruments : les capillaires se bouchent rapidement et transmettent des particules de différents diamètres avec des vitesses très proches.

- **Un système de lentilles aérodynamiques** est composé d'une succession d'orifices à ouvertures décroissantes. Ce système permet de focaliser une large gamme de diamètres de particules tout en leur donnant des vitesses proportionnelles à leurs diamètres et sous la forme d'un faisceau ayant une divergence encore bien plus faible que les orifices ou les capillaires. Notamment, de par leur plus grande taille que les capillaires, l'obstruction des lentilles est vraiment limitée. Depuis leur développement par le groupe de Peter McMurry à l'université du Minnesota (Liu et al., 1995a,b), les lentilles aérodynamiques ont fait l'objet de nombreuses études de caractérisation et d'amélioration par de nombreux groupes (Petrucci et al., 2000 ; Schreiner et al., 1998, 1999, 2002 ; Jayne et al., 2000 ; Svane et al., 2004 ; Zelenyuk and Imre, 2005) étant donné leurs divers avantages.

Les lentilles aérodynamiques permettent d'échantillonner les particules depuis un milieu à pression atmosphérique vers un milieu sous vide en passant à travers plusieurs orifices ayant de faibles chutes de pression entre elles. Un premier orifice d'entrée permet de limiter le flux. Les particules sont déviées des lignes de courant du gaz porteur grâce à leur inertie lors de leur passage à travers une suite de contractions et d'expansions

La focalisation des particules est toujours régie par le nombre de Stokes (St) (Liu et al., 1995a, b). Lorsque les particules caractérisées par un nombre de Stokes $St = 1$ passent à travers la première lentille, ces dernières sont focalisées au centre de l'ouverture de l'orifice alors que les plus petites particules ($St < 1$) sont entraînées par les lignes de courant du gaz porteur. Le second orifice étant plus petit, de plus petites particules seront focalisées au centre alors que les plus grosses particules focalisées par le premier orifice continuent leur course. La compression à ce second orifice a même pour effet de refocaliser ces grosses particules qui auraient légèrement déviées du centre par diffusion ou par le fait que leur nombre de Stokes ne soit pas strictement égal à 1. Ainsi, chaque lentille va successivement focaliser des diamètres de plus en plus petits. Le faisceau de particules obtenu est focalisé grâce à une buse terminale d'accélération (Fig.II.3).

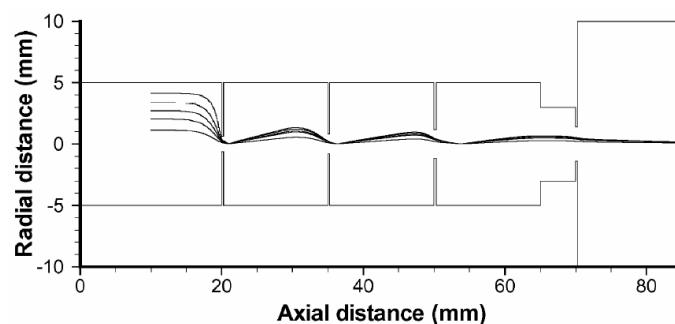


Figure II.3 : Simulation de trajectoires pour des particules de 30 nm au sein d'un système de lentille aérodynamique (Wang et al., 2005b).

L'équation qui définit le nombre de Stokes dépend du diamètre d_p des particules en régime moléculaire libre, c'est-à-dire pour $Kn \gg 1$ avec $Kn = 2\lambda/d_p$ le nombre de Knudsen de la particule et λ le libre parcours moyen des molécules de gaz avant un orifice. Ce régime correspond à celui des lentilles aérodynamiques et le nombre de Stokes peut être défini d'après la loi de Stokes à chaque orifice de diamètre d_n tel que (Zhang et al., 2002) :

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 v C_c}{18\mu df_n} \quad (\text{II.4})$$

avec ρ_p la masse volumique de la particule, d_p son diamètre, v sa vitesse dans le gaz porteur à la température T , μ la viscosité du gaz porteur, C_c le facteur de correction de Cunningham, tel que :

$$C_c = 1 + \left[\left(\frac{\lambda}{d_p} \right) \left(2,34 + 1,05 \cdot \exp \left\{ \frac{-0,39 \cdot d_p}{\lambda} \right\} \right) \right] \quad (\text{Hinds et al., 1999}) \quad (\text{II.5})$$

avec $\lambda = (\lambda_r P_{\text{atm}})/P_1$ le libre parcours moyen des molécules de gaz en amont d'un orifice avec λ_r le libre parcours moyen dans le gaz considéré, P_{atm} la pression atmosphérique, P_1 la pression en amont d'un orifice. Il est important de noter que St dépend toujours de d_p même si cela n'est pas trivial visuellement dans l'équation II.4.

La gamme de diamètres de particules transmise se situe généralement entre une centaine de nanomètres de diamètre jusqu'à quelques micromètres et dépend des dimensions du système. La transmission des plus petites particules est limitée par leur mouvement Brownien. En effet, ces dernières auront plus tendance à suivre le flux gazeux que les plus grosses. Ceci sous entend qu'un faisceau de petites particules est ainsi plus divergent et que les grosses particules suivent majoritairement la ligne centrale de focalisation. Ceci est la raison principale de la diminution de l'efficacité de transmission des particules de diamètres inférieurs à 100 nm avec ces systèmes d'introduction (Su et al., 2004). D'autres groupes ont réussi à transmettre des particules chargées de diamètres inférieurs à 50 nm (Kane et al., 2001b) et même inférieurs à 10 nm (Wang et al., 2006c,d). Toujours dans le but de transmettre des particules de diamètres encore plus petits, le groupe de McMurry a également mis au point des lentilles aérodynamiques permettant de focaliser des particules de 3 à 30 nm de diamètre avec des efficacités de 50 à 80 % respectivement (Wang et al., 2006b).

II.2.1.2 Influence de la forme des particules

La focalisation des particules dépend également de leur forme (Huffman et al., 2005). A titre d'exemple, Zelenyuk et Imre (2005) ont remarqué que leur efficacité de détection de particules de nitrate d'ammonium était divisée par dix après leur cristallisation. C'est pourquoi des mesures quantitatives de particules atmosphériques ayant des compositions et des formes complexes et inconnues représentent un grand défi. Kane et Johnston (2000) ont également trouvé que des particules sphériques de diamètres compris entre 50 et 150 nm

étaient détectées quatre à sept fois plus efficacement que des particules non sphériques du type NaCl. Cependant, il est important de considérer les propriétés optiques de ces particules. En effet, en fonction de leurs états physiques, les efficacités de détection optique de particules de composition chimique donnée seront différentes.

Peu d'études ont été dédiées à l'évaluation de cette dépendance pour les orifices et les capillaires.

II.2.1.3 L'évaporation et la condensation

Dans la plupart des cas les phénomènes d'évaporation ou de condensation (Mallina et al., 1997) et plus généralement les modifications des propriétés et de la composition des particules lors de leur introduction sont susceptibles d'avoir lieu.

L'utilisation d'un orifice induit à la fois l'évaporation et la condensation d'eau sur les particules (Murphy, 2007b). En effet, le fort refroidissement dû à la détente adiabatique à la sortie de ce système va induire la condensation. La chute de pression est assez forte et les pressions partielles de l'eau et des autres molécules vont diminuer induisant alors une évaporation.

De plus, il a été montré que l'utilisation des capillaires favorise la condensation (Dahneke et Padliya, 1977 ; Mallina et al., 1997). Mais, bien évidemment, l'importance de ces phénomènes au sein de chaque système dépend de l'humidité relative de l'air en amont du prélèvement et du contenu en eau des particules. Il a été montré que l'eau en phase particulaire influence fortement les spectres de masse obtenus lors de l'analyse par la vaporisation/ionisation laser en une étape (LDI) (Neubauer et al., 1997) (voir paragraphe II.4.1 pour plus d'information concernant la LDI).

L'importance de ces phénomènes au sein des lentilles aérodynamiques est bien différente puisque le temps de résidence des particules peut être cinq à dix fois plus important qu'au sein des capillaires et l'évaporation en serait favorisée. En effet, la chambre de relaxation, située en amont des orifices qui composent un système de lentilles, fait office d'étape de réduction de pression bien moins brutale que lors de l'utilisation des autres systèmes. La pression au sein de cette chambre est environ égale à 0,1 - 10 % de la pression atmosphérique et c'est pourquoi les conditions sont plutôt isothermes qu'adiabatiques. Ainsi, le contenu en eau de la particule reste la même au cours de son introduction mais la pression partielle en eau au sein de la chambre est réduite par le même facteur que la réduction de pression : une partie de

l'eau ou des autres composés semi-volatils contenus dans la particule est susceptible de s'évaporer (Murphy, 2007b).

II.2.2 Les lentilles aérodynamiques

Aujourd'hui, ce système d'introduction est considéré comme le plus efficace et son utilisation tend à être commune pour l'introduction de particules au sein des SMA. Les performances de ces systèmes peuvent être estimées théoriquement par le biais de modélisations ou expérimentalement. Liu et al. (1995a,b) ont effectué les analyses théoriques, numériques et expérimentales afin de caractériser les paramètres d'un tel système comme l'aptitude à focaliser les particules, les pertes en particules, les besoins de pompage minimum, etc. Ainsi, son optimisation passe par son dimensionnement (nombre de lentilles, leurs diamètres extérieurs et intérieurs, la longueur des entretoises entre deux lentilles, dimension de l'orifice d'entrée, de la chambre de relaxation, et de la buse d'accélération) et par l'ajustement d'autres paramètres tels que le débit dans les lentilles, la pression et le gaz porteur considéré.

La figure II.4 décrit un tel système. Il est composé d'un orifice d'entrée d'ouverture df_0 , d'une chambre de relaxation ayant un diamètre interne ds_0 et une longueur l_{cr} , d'une ou plusieurs lentilles (ou orifices) d'ouverture df_n séparées par des entretoises de longueur l_{sn} insérées dans un tube de diamètre interne ds_n et d'une buse d'accélération. La présence de la chambre de relaxation est nécessaire afin de s'affranchir des turbulences provoquées par le prélèvement. La géométrie de la buse d'accélération est très importante du point de vue de la focalisation des particules. Dans la plupart des cas, cette buse est composée d'un rétrécissement d_{ba} du diamètre interne du tube sur une longueur l_{ba} et d'un orifice final d'ouverture df_{n+1} .

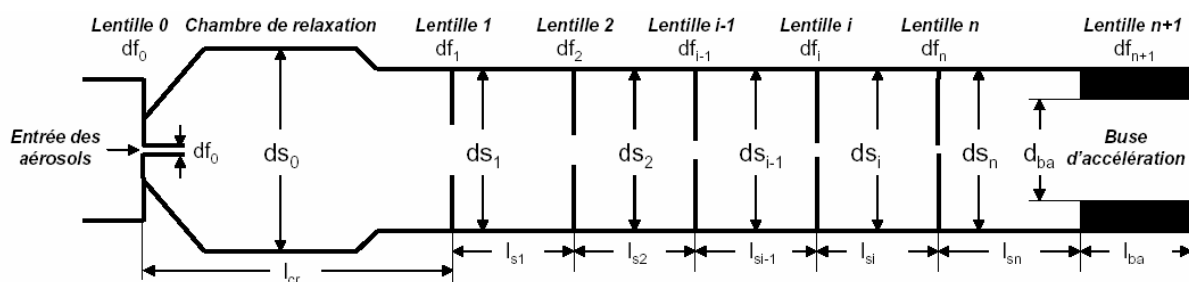


Figure II.4 : Schéma d'un système de lentille aérodynamique (d'après Wang et McMurry, 2006a).

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce système de lentilles va procurer aux particules une vitesse qui dépend de leur diamètre. D'après l'expression du nombre de Stokes en régime moléculaire libre (II.2.1.1, équation II.4), la vitesse d'une particule individuelle

dans un jet dépend de plusieurs facteurs intrinsèques à cette dernière que sont sa taille (les plus grosses particules se déplaceront plus lentement que les petites), et sa masse volumique (sans prendre en compte les effets de la forme de ces dernières (voir discussion précédente)).

C'est pourquoi, les diamètres de particules utilisés lors de l'analyse avec un SMA intégrant un système de lentilles aérodynamiques sont des diamètres aérodynamiques dans le vide d_{aev} (*vacuum aerodynamic diameter*) défini tels que

$$d_{aev} = d_p \left[\frac{\rho_p}{\rho_0} \right] \quad (\text{II.6})$$

avec d_p le diamètre physique de la particule et ρ_p/ρ_0 la densité de la particule avec $\rho_0=1 \text{ g.cm}^{-3}$. Ainsi, le diamètre aérodynamique d'une particule est normalisé par rapport à la masse volumique de la particule ce qui permet de comparer les vitesses de deux particules de même diamètre mais de masses volumiques différentes. C'est pourquoi, des particules de compositions différentes et de diamètre aérodynamique donné seront focalisées de la même manière (voir courbes de calibration, *III.2.2.3. α*).

Récemment [Liu et al. \(2007\)](#) ont développé un nouveau modèle permettant de mieux prédire l'efficacité de transmission des lentilles de l'AMS Aerodyne. Ce modèle est capable de prendre en compte le mouvement Brownien des petites particules et l'effet de la forme de l'orifice d'entrée sur la transmission. De plus, [Wang et al. \(2005a,b ; 2006a\)](#) ont développé un modèle permettant de déterminer les dimensions des lentilles en fonction de paramètres prédéfinis tels que la masse volumique, la gamme de taille des particules à transmettre, le gaz porteur, le nombre d'orifices et le débit volumique à travers ces derniers. Nous reviendrons sur la description de ce modèle au cours de la deuxième partie de ce manuscrit.

II.3 La détection des particules

A la suite de leur transmission au sein de l'instrument, les particules doivent accéder au spectromètre de masse afin d'être analysées chimiquement. Comme nous l'avons spécifié précédemment, cette analyse chimique a lieu en aval d'une étape de détection. Il faut distinguer la détection chimique et la détection optique des particules.

II.3.1 La détection chimique

Lorsqu'une particule est vaporisée puis ionisée au sein du spectromètre de masse, les ions produits permettront d'obtenir un spectre de masse. Parfois, ces spectres de masse peuvent jouer le rôle de signal de détection. Dans cette approche on parle de détection chimique.

Pour ce faire, la configuration présentée à la figure II.5 peut être utilisée. Cette configuration ne nécessite aucune détection optique des particules (II.3.2) (Kane et al., 2001a) puisque le laser de vaporisation/ionisation, colinéaire au faisceau de particules (Phares et al., 2002), est déclenché librement à haute fréquence (Reents et al., 1995 ; Carson et al., 1997b ; Ge et al., 1998).

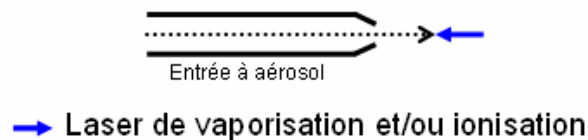


Figure II.5 : Détection chimique de particules par vaporisation/ionisation (d'après Johnston, 2000).

La seule limite ici est la limite de transmission en taille du système d'introduction des particules au sein du système. La limite de détection optique ne restreint donc plus l'analyse et permet même l'accès aux particules inférieures à 30 nm. Les désavantages de cette technique résident dans la faible probabilité de détection qui dépend de la composition de la particule et de la facilité ou non à la ioniser (Kane et Johnston, 2000).

De plus, l'absence d'information en taille reste un aspect limitant de cette configuration. Cependant, la possibilité d'analyser chimiquement des particules de diamètre donné sans aucune détection optique a été présentée dans la section précédente (II.2.1). En effet, la variation de pression en amont d'un orifice peut faire l'objet d'une présélection en taille (Ge et al., 1998 ; Mallina et al., 2000). Ce système peut alors être intégré en amont de cette

configuration mais l'analyse séquentielle des particules, c'est-à-dire diamètre par diamètre, sera toujours limitante dans le cadre de l'analyse d'un aérosol polydispersé.

Une autre technique de détection chimique est également utilisée au sein de l'AMS commercialisé par Aerodyne (Jayne et al., 2000 ; Schneider et al., 2006). Après avoir été introduites et accélérées, un petit nombre de particules passent à travers un chopper avant d'arriver dans la source d'ions d'un spectromètre de masse où elles seront vaporisées thermiquement. Le nuage moléculaire vaporisé est alors ionisé grâce à une méthode d'ionisation continue et les ions formés sont analysés par le spectromètre de masse. Le temps entre leur passage dans le chopper et la détection des ions est utilisée afin d'évaluer leur taille qui en dépend. Ici, la détection de la particule dépend de la facilité ou non à la vaporiser et à l'ioniser et le chopper limite le nombre de particules échantillonnées.

II.3.2 La détection optique

Le but de cette étape est de déterminer la taille des particules introduites par l'une des techniques précédemment décrites et de synchroniser leur arrivée au sein de la source d'ions du spectromètre de masse avec l'étape de vaporisation/ionisation. Cette dernière est généralement effectuée grâce à l'utilisation d'un ou plusieurs laser et est représentée par une flèche bleue à la figure II.6. Le déclenchement de ce ou ces laser ne peut avoir lieu que s'il existe une étape de détection optique en amont (Fig.II.6, flèche violette). Plusieurs configurations ont été utilisées afin d'y parvenir (Fig.II.6).

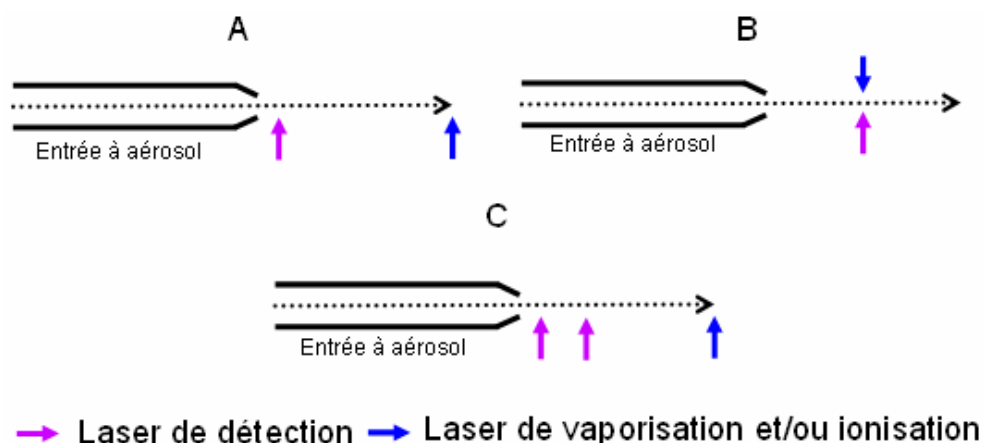


Figure II.6 : Les différentes configurations de détection optique, de détermination de la taille et de synchronisation (d'après Johnston, 2000).

Dans les trois configurations (Johnston, 2000), la détection optique de particules est réalisée par la détection de la lumière diffusée lors de son passage à travers un ou plusieurs faisceaux laser continus (flèche violette) (Hinz et al., 1994 ; Weiss et al., 1997 ; Murphy et Thomson, 1995).

L'interaction entre aérosols et lumière est déterminée par l'absorption et par la diffusion. Les facteurs de diffusion Q^{diff} et d'absorption Q^{abs} définissent les rapports entre section efficace de diffusion ($\sigma^{diff} = \pi r^2 Q^{diff}$) et d'absorption ($\sigma^{abs} = \pi r^2 Q^{abs}$) et la section géométrique ($\sigma_g = \pi r^2$) de la particule. On définit alors le facteur d'extinction Q^{ext} comme la somme de la diffusion et de l'absorption.

Pour une particule homogène sphérique et de rayon r , les propriétés d'absorption et de diffusion dépendent uniquement de son indice complexe de réfraction $m = n + ik$ où n est la part réelle correspondant à la diffusion et k la part imaginaire correspondant à l'absorption. L'indice m dépend de la longueur d'onde λ et du paramètre de taille $\alpha = (2\pi r)/\lambda$ avec r le rayon de la particule. On distingue alors différents types de diffusion selon les valeurs du paramètre α (Renoux et Boulaud, 1998).

La **diffusion Rayleigh** correspond à la diffusion de particules dont la taille est très inférieure à la longueur d'onde ($\alpha \ll 1$: cas des molécules). Dans ce cas, l'intensité de la lumière diffusée sous un angle d'observation θ avec celle de la lumière incidente varie selon r^6/λ^4 (Fig.II.7).

La diffusion par les particules dont le rayon se situe entre 0,1 et 10 fois la longueur d'onde est déterminée par la **diffusion de Mie**. On note que l'intensité diffusée est maximale lorsque la longueur d'onde est proche du rayon de la particule. L'intensité de cette diffusion de Mie est inversement proportionnel à λ^2 et dépend de la taille et de la nature de la particule (différents indices de réfraction) et de l'angle d'observation θ .

La lumière diffusée « vers l'avant » est toujours plus importante que la lumière retro-diffusée et est moins sensible aux variations de l'indice m de l'aérosol. C'est pourquoi la lumière diffusée vers l'avant est exploitée dans la plupart des compteurs optiques. En effet, sur la figure II.7 on peut noter une intensité diffusée plus intense pour un angle de détection $\theta = 10^\circ$ par rapport au faisceau de lumière incident que par rapport à $\theta = 90^\circ$. Ainsi, l'angle d'observation s'avère très important et permet d'obtenir des informations complémentaires concernant les propriétés des particules tel que l'indice de réfraction et/ou la densité (Moffet et al., 2005).

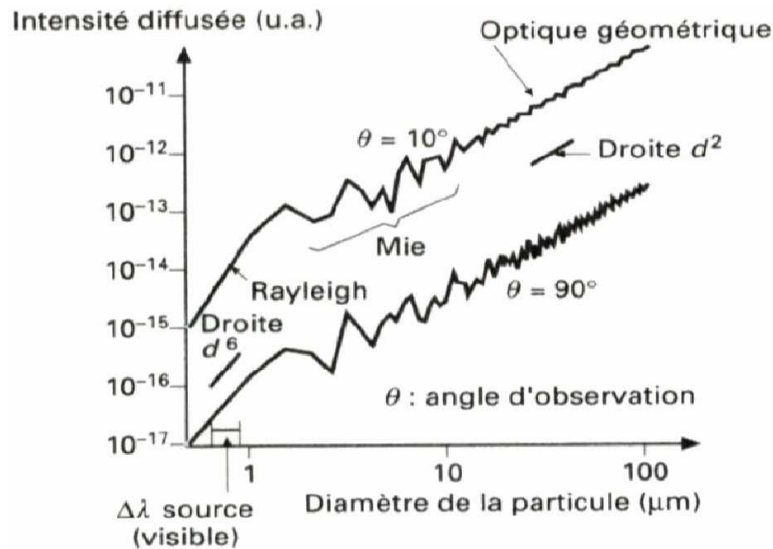


Figure II.7 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du diamètre de la particule et de l'angle θ de détection pour une longueur d'onde donnée (Renoux et Boulaud, 1998).

La diffusion par les particules plus grosses ($\alpha \gg 1$, gouttelettes nuageuses de quelques microns ou cristaux de glace de quelques dizaines de microns par exemple), peut être traduite par les lois de l'**optique géométrique**. Dans ce cas, l'intensité varie avec d_p^2 (Fig.II.7).

La configuration A (Fig.II.6) est la plus simple : les particules sont détectées par un unique faisceau laser (Hinz et al., 1994 ; Vogt et al., 2003). Le laser de vaporisation/ionisation est déclenché par un délai sélectionné au préalable. Ainsi, seulement les particules de diamètre correspondant à ce délai seront analysées. Ces deux laser sont généralement espacés de plusieurs dizaines de micromètres. Cet arrangement compact est comparable à la configuration B. Mais la détermination du diamètre de la particule est bien plus précise ici. Le seul désavantage réside dans l'analyse séquentielle des particules qui ne permet pas d'accéder à l'ensemble des diamètres de particules prélevées dans un aérosol polydispersé (dans la limite de la transmission de l'entrée à aérosol).

Dans la configuration B (Fig.II.6), la vaporisation/ionisation d'une particule a lieu quasiment en même temps que la détection (Carson et al., 1995 ; Murphy et Thomson, 1995). Cette configuration a l'avantage d'être robuste, simple et fut la première à être appliquée pour des études sur le terrain (Carson et al., 1995). Dans ce cas, il est possible d'obtenir des informations sur le diamètre des particules en étudiant l'intensité de leur lumière diffusée (Murphy et al., 2004). Cette configuration nécessite l'utilisation de laser de vaporisation/ionisation à déclenchement rapide (quelques centaines de nanosecondes) afin que la particule ne soit pas perdue avant son analyse.

La configuration C (Fig.II.6), la plus utilisée, fait appel à deux faisceau laser de détection (Prather et al., 1994). Ainsi, connaissant la distance d_{opt} exacte entre les deux laser (quelques centimètres en général), la vitesse de la particule est déduite du temps qui sépare les deux impulsions de lumière diffusée (dues aux passages successifs de la particule au sein des deux faisceaux). Cette vitesse est utilisée afin de déclencher le laser de vaporisation/ionisation au moment exact où celle-ci passera dans son faisceau, en d'autre terme de le synchroniser avec la détection optique. L'instrument qui fut commercialisé par la société TSI (ATOFMS, TSI Inc.) était basé sur ce principe.

Cette configuration permet d'obtenir des mesures de vitesses et donc de diamètres vraiment bien plus précises que dans les configurations A et B et permet l'analyse de particules de différents diamètres en série au sein d'un aérosol polydispersé (Johnston, 2000). Son principal désavantage, commun aux configurations A et B, réside dans le fait que les particules ayant des diamètres plus petits que la longueur d'onde du laser sont difficiles à détecter.

Les courtes longueurs d'ondes sont optimales afin de détecter les plus petites particules (~100 nm) puisque ces dernières sont proches des limites de la diffusion Rayleigh et diffusent donc plus de lumière aux courtes longueurs d'ondes. La fraction de lumière rétrodiffusée par les petites particules est plus importante que dans le cas des grosses particules et donc la gamme d'angle à considérer est bien plus importante dans leur cas. Ceci est illustré à la figure II.8. Les graphiques représentent les coupes en deux dimensions de l'intensité de lumière diffusée dans l'espace par des particules. Ils ont été obtenus par modélisation avec le logiciel Mieplot V3501 à une longueur d'onde de 532 nm.

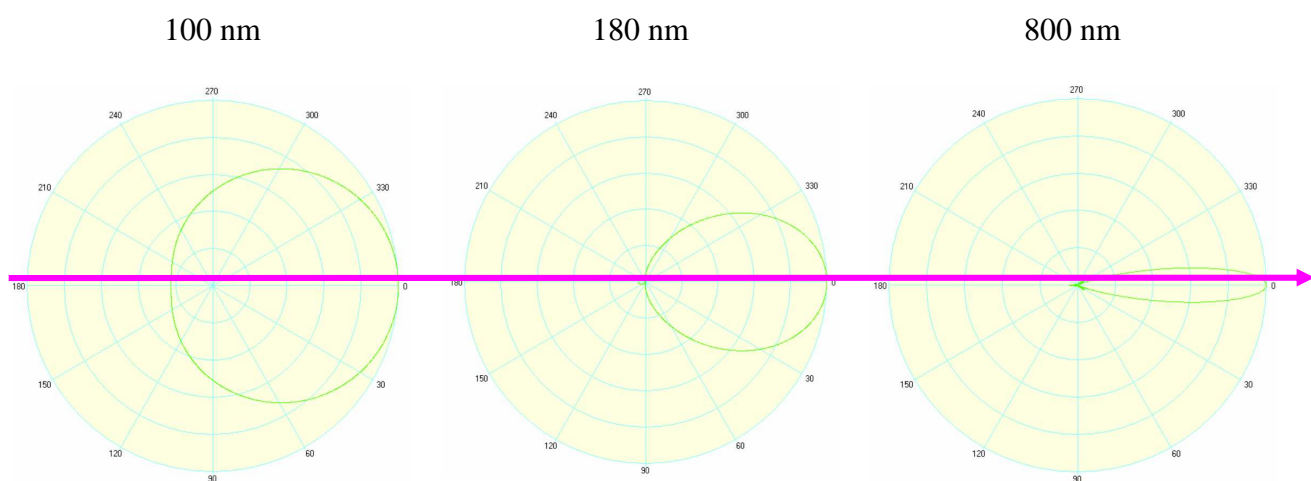


Figure II.8 : Variation de l'intensité diffusée normés par rapport à l'intensité maximale dans deux dimensions pour des particules de 100, 180 et 800 nanomètres à une longueur d'onde de 532 nm (Echelle linéaire) (Calculs menés avec le logiciel Mieplot V3501).

L'échelle est linéaire et seulement la polarisation perpendiculaire est présentée pour des particules de 100, 180 et 800 nanomètres. La flèche violette représente le sens de propagation de l'onde incidente. Ces graphiques sont normés par rapport à l'intensité maximale de lumière diffusée et ne présentent donc pas la même échelle (l'échelle est linéaire). La figure II.9 illustre le fait que les grosses particules diffusent plus de lumière que les petites (l'échelle est logarithmique).

De telles distributions angulaires ont été utilisées afin de déterminer les diamètres de particules sphériques (Ray et al., 1991 ; Pavlyukh et al., 2004) et non sphériques (Chamaillard et al., 2006).

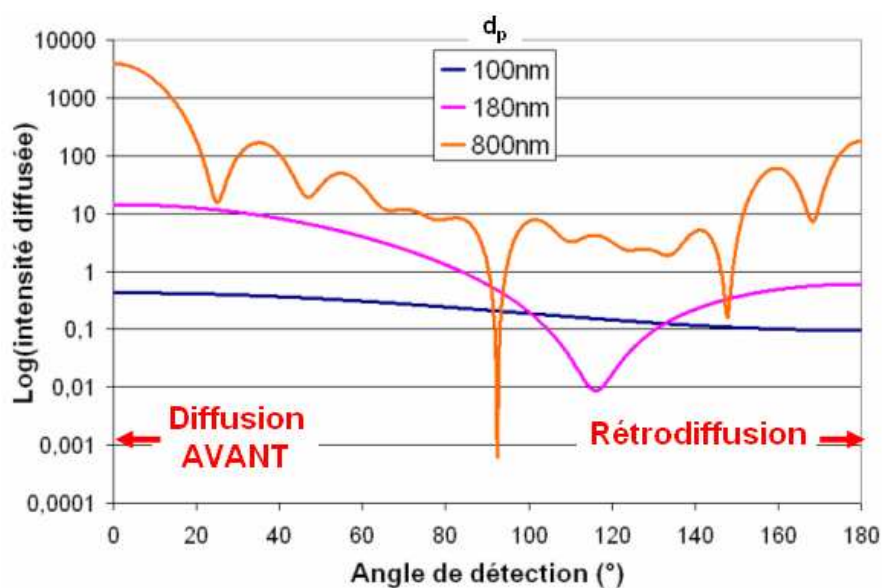


Figure II.9 : Variation du logarithme de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de détection pour des particules de 100, 180 et 800 nanomètres à une longueur d'onde de 532 nm (Calculs menés avec le logiciel Mieplot V3501).

Afin de détecter un maximum de lumière diffusée et donc des particules de plus en plus petites, des miroirs de forme elliptiques sont utilisés et collectent la lumière sous un angle solide plus grand (Zelenyuk et Imre, 2005 ; Su et al., 2004). Mais l'adaptation de tel système ne permet que de modestes améliorations puisque la lumière diffusée dépend de d_p^6 pour les petites particules. Parfois même, ces miroirs peuvent être utilisés comme plaques d'extraction d'un spectromètre de masse à temps de vol dans le cas de la configuration B (Murphy et Thomson, 1995). Mais collecter la lumière diffusée au sein de la région d'ionisation fait intervenir des contraintes mécaniques qui souvent ne permettent pas une détection sous un angle assez large.

Un point important reste le bruit de fond au sein de la détection qu'il convient de limiter. La limitation de la lumière parasite au sein des entrées des laser est primordiale mais n'est pas toujours si évidente du fait de son passage au travers de fenêtres ou de fibres optiques elles-mêmes sources de lumière parasite. Pour les laser polarisés, des fenêtres à l'angle de Brewster sont à conseiller plutôt que de simples fenêtres traitées anti-réflexion. Dans ce cas, la polarisation résiduelle n'est pas introduite au sein de la détection. Noircir l'intérieur de la détection peut également aider à abaisser la limite de détection.

Une autre solution consiste à utiliser un rayonnement UV ou dans l'ultraviolet du vide (VUV) afin de détecter ces fines particules difficilement détectables dans le visible (Shu et al., 2005 ; 2006b). Mais les sources continues dans ces gammes de longueur d'onde sont rares et le rayonnement synchrotron paraît le plus adapté à ce jour.

Ainsi, la technique qui nécessite deux points fixes (« **Aerodynamic particle sizing** », **configuration C**) est préférable à la précédente (**optical particle sizing, configuration B**) du fait de la meilleure détermination de la taille et de sa meilleure résolution et de sa faible limite de détection (Kievit et al., 1996 ; Salt et al., 1996). En 1996, après avoir comparé les résultats obtenus pour la détermination de la taille d'un aérosol monodispersé de composition chimique connue tel que le chlorure de sodium et l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque (DHB) en utilisant ces deux méthodes, Salt et al. (1996) ont conclu que de trop grands écarts types résultaient de la configuration B. Ceci est en partie expliqué par la dépendance complexe entre l'intensité de la lumière diffusée et différents facteurs tels que la taille, la forme, la composition chimique et plus spécifiquement l'indice de réfraction de la particule, et la position de la particule dans le faisceau laser si ce dernier n'a pas une distribution en énergie homogène. En effet, l'intensité détectée est souvent affectée par chaque trajectoire de chaque particule à travers le faisceau laser. Dans un contexte d'étude sur le terrain, ce problème est bien entendu amplifié en considération des nombreuses gammes de tailles et des compositions chimiques bien plus complexes que dans le cas d'une étude en chambre de simulation.

Ainsi, les laser continus utilisés pour cette étape doivent être suffisamment puissants tout en étant à une longueur d'onde acceptable du point de vue des limites de détection de la lumière diffusée. Dans la pratique, les possibilités sont très nombreuses du point de vue du type de laser utilisé et des configurations précédentes. A titre d'exemple, Zelenyuk et Imre (2005) ont récemment montrés qu'il est possible de détecter des particules inférieures à 50 nm en utilisant deux laser à 532 nm en configuration C avec deux miroirs elliptiques. Les

tableaux II.2A, B et C présentent quelques exemples de configurations utilisées par différents groupes.

Pour chaque type de configuration, les références sélectionnées sont présentées dans l'ordre chronologique. On remarque aisément que l'utilisation de la configuration C a fait l'objet de développements plus nombreux en comparaison des deux autres méthodes.

Le choix de la distance d_{opt} relève d'un compromis entre l'exactitude de la mesure d'une vitesse pour une particule donnée et d'une probabilité de coïncidence la plus faible possible. On parle de coïncidence lorsque le trajet d'une particule entre les deux laser est perturbé par l'arrivée d'une ou plusieurs autres particules. La concentration maximum admissible est donc limitée. Plus d_{opt} est grand, plus la mesure de d_{aev} est exacte mais plus la probabilité de coïncidence sera forte.

Tableau II.2 : Exemples de configurations de détection et de détermination de la taille des particules adoptées par différents groupes, (A) configurations A et B, (B) configuration C.

(A)

Configuration	Type de laser (cw)	Puissance (mW)	Densité de puissance ($W\ cm^{-2}$)	Limite de détection (nm)	Distance entre les deux laser d_{opt} (cm)	Référence
A	Laser He Ne	/	/	200	0,05	Hinz et al., 1994
	Laser Nd : YVO ₄ – 532 nm	50	1768 (foyer de 30µm)	200	0,1	Vogt et al., 2003
B	Laser He-Cd – 442 nm	60	85	<250	/	Carson et al., 1995
	Laser He Ne	10	127	300	/	Murphy et Thomson, 1995

(B)

Configuration	Type de laser	Puissance (mW)	Densité de puissance ($W\ cm^{-2}$)	Limite de détection (nm)	Distance entre les deux laser d_{opt} (cm)	Référence
C	1 laser Ar ⁺ - 488 nm // 1 laser He-Ne – 633 nm	40 // 10	510 // 130	1000	/	Prather et al., 1994
	1 laser He-Ne – 633 nm divisé en deux	16	340	360	/	Weiss et al., 1997
	2 laser Ar+ focalisés	/	/	/	/	Reilly et al., 1997
	2 laser Ar+	/	/	/	5,4	Morriscal et al., 1998
	1 laser He-Ne – 633 nm divisé en deux	10	5	/	4	Cabalo et al., 2000
	2 laser diode – 532 nm	/	/	/	10	Woods et al., 2001
	2 laser Nd :YAG pompé par une diode laser – 532 nm	23	12	80	6	Galli et al., 2001
	2 laser He Ne	10	/	/	5	Tan et al., 2002
	2 laser Nd :YAG pompé par une diode laser – 532 nm	50	/	50	6	Su et al., 2004
	1 laser Ar+ divisé en deux	300	/	490	4	Erdmann et al., 2005
	2 laser Nd :YAG pompé par une diode laser – 532 nm	100	/	47.5	16	Zelenyuk et Imre, 2005
	2 laser diode – 532 nm	/	/	/	12	Bente et al., 2006
	1 laser Nd :YAG – 532 nm divisé en deux	50	160-635	150	3,364	Cziczo et al., 2006
2 laser pompés par diode (650nm)	50	/	200	7	Huang et al., 2007	

Le cas de coïncidences est un inconvénient à surmonter au sein d'une détection optique afin d'obtenir des résultats exploitables (Willecke et Liu, 1976). La figure II.10 présente une illustration. La particule P_1 (particule noire) croise le premier laser nommé L1 à un temps t_1 . Avant que cette particule croise L2, une autre particule P_2 (particule blanche) a croisé L1 à un temps t_2 et croisera L2 avant P_1 à un temps t_n étant donné que la vitesse de la particule P_2 est plus élevée.

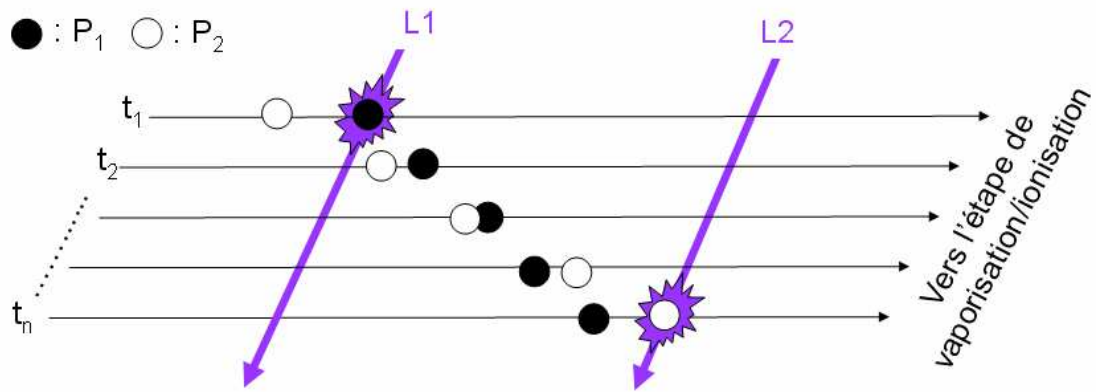


Figure II.10 : Exemple de coïncidence au sein d'une détection optique en configuration C.

Expérimentalement il n'est pas possible de différencier les particules P_1 et P_2 . Un autre cas de coïncidence, non présenté sur cette figure, concerne l'arrivée simultanée de deux particules sur l'un des deux laser. Dans ce cas, il est difficile voire impossible d'exploiter le signal de lumière diffusée par ces deux particules afin d'établir une synchronisation. Le troisième exemple (cas sans coïncidences, Fig.II.11) illustre le cas idéal pour déterminer la taille d'une particule. La particule P_3 (particule hachurée) croise L1 et L2 sans être perturbée par une autre.

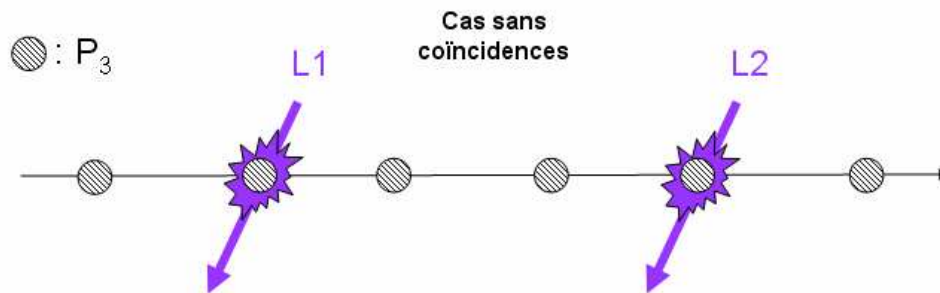


Figure II.11 : Détection d'une particule (P_3) sans coïncidence au sein d'une détection optique en configuration C.

Une solution afin de pallier ce problème est de renseigner, au niveau du traitement électronique des impulsions des photomultiplicateurs, un temps minimal t_{min} et maximal t_{max} entre ces deux impulsions correspondant au passage de la particule à travers L1 et L2. En effet, en considérant la gamme des vitesses des particules, si le temps entre les deux impulsions est plus court que t_{min} , c'est-à-dire que plusieurs particules se trouvent en même temps entre L1 et L2, le calcul de synchronisation ne doit pas avoir lieu. Si la deuxième impulsion apparaît au-delà de t_{max} , ce calcul ne doit également pas avoir lieu.

La double détection optique (configuration C) permet de synchroniser parfaitement l'arrivée de la particule avec la ou les impulsions laser permettant sa vaporisation et son ionisation dans la source d'ions du spectromètre de masse.

En amont de l'ionisation, la vaporisation d'une particule au sein d'un SMA reste une étape critique déterminante du point de vue de son efficacité. Cette étape a pour principal but de mettre en phase gazeuse ses constituants de manière totale ou partielle avec le minimum de fragmentation moléculaire. La vaporisation peut aussi être réalisée simultanément avec l'étape d'ionisation. Pour ce faire, l'utilisation d'un laser à impulsion est impérative. Cette unique étape de vaporisation/ionisation laser d'une particule se nomme « *LDI* » pour *Laser Desorption Ionisation* ou Désorption Ionisation assistée par Laser.

II.4 La vaporisation et l'ionisation des particules

II.4.1 La vaporisation et l'ionisation simultanée (LDI)

La vaporisation/ionisation simultanée d'une particule par photons laser peut être désigné par les termes ablation ou désorption. Le terme ablation désigne un processus faisant intervenir des ondes de chocs mécaniques (Phipps, 2007) à la suite de l'absorption de ces photons. La désorption correspondrait à un processus thermique. Des études ont menées à croire que la voie thermique de formation des ions est majoritaire (Heinen, 1981 ; Van Der Peyl, 1982 ; Cotter et Tabet, 1983). Plus récemment, il a été montré que les mécanismes de transfert de charge au sein du panache d'ablation sont susceptibles d'être impliqués dans ce processus (Reilly et al., 2000 ; Zhou et al., 2006). Par la suite, le processus de LDI sera également nommé ablation.

L'ablation laser est intégrée dans la technique LMMS (Laser Microprobe Mass Spectrometry) (Wouters et al., 1990 ; Bruynseels et al., 1988a,b). Cette dernière permet d'accéder à l'analyse de particules prélevées sur un média filtrant en l'irradiant par une forte impulsion laser. Les ions formés sont analysés par spectrométrie de masse. Cette technique a permis de comprendre les caractéristiques de la LDI et de transférer son utilisation aux techniques d'analyse en temps réel.

Les longueurs d'onde des laser utilisés sont majoritairement dans l'ultra violet et permettent d'obtenir une bonne sensibilité étant donné le grand nombre de photons mis en jeu par impulsion. Les laser utilisés sont caractérisés par la puissance moyenne P_m de sortie qui tient compte de l'énergie par impulsion E_{imp} et de l'intervalle de temps Δt entre chaque impulsion telle que $P_m = E_{imp}/\Delta t$. La puissance de crête P_c (ou puissance par impulsion) est la puissance atteinte lors d'une impulsion de largeur τ_{imp} et on note que $P_c = E_{imp}/\tau_{imp}$.

Prenons un exemple : un laser émet des impulsions de largeur 10 ns à une fréquence de 5 Hz (une impulsion toute les 200 ms). Si son énergie par impulsion est de 20 mJ, sa puissance moyenne sera alors de 0,1 W. Sa puissance de crête sera alors de $2 \cdot 10^6$ W.

La densité de puissance désigne la puissance délivrée par unité de surface ($W \cdot cm^{-2}$). Dans le cadre du processus LDI, la densité de puissance minimum est étroitement et fortement dépendante de la longueur d'onde incidente (Thomson et Murphy, 1993 ; Thomson et al., 1997), de la largeur temporelle de l'impulsion laser (Zhigilei et al., 2003) et de la composition chimique de la particule. Le processus d'ablation nécessite une courte impulsion laser

(~10 ns) focalisée permettant d'accéder à des densités de puissance comprises entre 10^7 et 10^{10} W.cm⁻² (Middlebrook et al., 2003). Il a été montré que le seuil de formation des ions est situé aux alentours de 2.10^8 W.cm⁻² pour une longueur d'onde de 308 nm (Thomson et Murphy, 1993). Ces fortes énergies font intervenir des processus multiphotoniques et par conséquent une fragmentation qui constitue un inconvénient majeur de cette technique dans le cadre de l'étude de la fraction organique des aérosols. La défocalisation du laser au sein de la région d'ionisation du spectromètre de masse peut permettre un meilleur recouvrement avec le faisceau de particules et réduire la fragmentation des molécules organiques (Murphy et Thomson, 1995 ; Silva et Prather, 2000) afin d'accéder à une distinction moléculaire. Mais cela a pour effet de ne pas vaporiser/ioniser complètement la particule et de réduire l'accès à l'analyse d'autres composés plus difficiles à ioniser. En effet, l'analyse de la fraction inorganique nécessite une forte densité de puissance qui, par conséquent, induit une intensité ionique bien plus intense.

Les ions identifiés sur les spectres de masse résultent de la contribution *d'ions primaires* et *d'ions secondaires*. Les *ions primaires* correspondent aux ions initialement présents dans l'échantillon et/ou produit directement durant l'impulsion laser. Les ions peuvent en effet être pré-existants dans l'échantillon si la matrice contient une grande quantité de sels (Karas et Krüger, 2003) ou être produit par photoionisation de neutres. Les *ions secondaires* résultent des réactions entre ions et molécules ou entre ions au sein du panache d'ablation (Kara et Krüger, 2003 ; Knochenmuss et Zenobi, 2003).

Knochenmuss et Zenobi (2003) ont mené une étude afin de modéliser la contribution de différentes réactions impliquées dans le processus LDI afin de comprendre les spectres de masses obtenus. Dans ce cas, il peut paraître particulièrement intéressant de connaître les énergies d'ionisation (IE) des composés chimiques étudiés, les énergies d'apparition (AE) des photofragments majoritaires observés sur les spectres de masse afin de mieux les interpréter. De telles informations peuvent être obtenues grâce au rayonnement synchrotron (Partie II). Ainsi, les composés possédant de faibles énergies d'ionisation seraient facilement détectables dans la plupart des matrices et dominant sur les spectres de masse (Reilly et al., 2000). Cependant aucun lien évident n'apparaît entre les efficacités d'ablation de particules de différentes compositions chimiques et ces propriétés physiques (Kane et Johnston, 2000).

Afin d'approfondir les connaissances sur le processus d'ablation, des calculs préliminaires de désintégration de particules par une intense impulsion laser ont été réalisés (Schoolcraft et al., 2000). Et plusieurs autres études expérimentales ont montré qu'une particule n'est pas

nécessairement complètement vaporisée et ionisée au cours d'une impulsion laser (Weiss et al., 1997 ; Carson et al., 1997a ; McKeown et al., 1991 ; Vera et al., 2005). Néanmoins, ceci permet d'accéder à l'analyse chimique de la surface de la particule (Ge et al., 1996 ; Woods et al., 2002).

La LDI permet, dans le meilleur des cas, d'obtenir des informations quantitatives par vaporisation/ionisation simultanée complète de particules de tailles déterminées et constituées d'un unique composé (Mansoori et al., 1994). Cependant, cette méthode est susceptible de limiter le potentiel d'application d'un SMA pour l'analyse chimique de particules constituées d'un grand nombre de molécules. En d'autres termes, la LDI permet d'accéder à la composition chimique de particules atmosphériques uniquement d'un point de vue *qualitatif* (Phares et al., 2001) et rend la calibration quantitative des spectres de masse très difficile (Zelenyuk et Imre, 2005). Cette limitation est due aux effets de matrices encore mal compris aujourd'hui (Gross et al., 2000 ; Reilly et al., 2000) (Variation d'intensité ionique d'un composé lors de la présence ou non d'un second composé au sein de la particule). En effet, l'intensité ionique des spectres de masse de composés organiques est susceptible d'être affaiblie lors de la présence de sels ou de métaux au sein de particules. Cela est principalement dû aux transferts de charges des ions organiques vers les métaux lors de leur formation en raison de la plus faible énergie d'ionisation des métaux.

L'aspect non quantitatif est renforcé par la non répétabilité des analyses de particules individuelles identiques d'un point de vue chimique et physique (morphologie de la particule) (Carson et al., 1997b ; Ge et al., 1996). En effet, la variation de l'intensité ionique n'est pas négligeable pour des particules identiques et peut atteindre parfois 60% (Mansoori et al., 1994). Ceci est majoritairement dû à la variation temporelle et spatiale de l'énergie du faisceau laser d'ablation. La variation temporelle correspond à des variations en énergie d'une impulsion à une autre tandis que la variation spatiale correspond à l'inhomogénéité du faisceau laser (Wenzel et Prather, 2004). L'incertitude de mesure de la densité de puissance reçue par une particule ne permet pas un ajustement précis afin d'obtenir une vaporisation douce et reproductible. De plus, la position aléatoire de la particule au sein d'un faisceau inhomogène amène à une variation de l'intensité ionique et donc à des résultats non répétables. De plus, chaque particule est caractérisée par un seuil d'ablation qui dépend de sa taille, de sa composition, et de sa forme. En d'autres termes, le taux d'analyse d'un SMA (qui dépend de cette efficacité de vaporisation/ionisation) est fonction des caractéristiques intrinsèques à la particule.

Comme nous l'avons évoqué au début de ce paragraphe, un des inconvénients majeur de cette technique reste la forte quantité d'énergie nécessaire par impulsion laser afin de vaporiser et de ioniser la particule. En effet, cette forte énergie va nécessairement conduire à une forte fragmentation des molécules qui composent cette dernière et par conséquent à une exploitation difficile des spectres de masse. Compte tenu de ces défauts l'exploitation de spectres de masse d'une particule constituée de composés organiques sera plus difficile que dans le cas d'une particule constituée de composés inorganiques.

Malgré ces inconvénients, la désorption/ionisation en une étape peut être considérée comme « pseudo-universelle » étant donné qu'elle permet la vaporisation/ionisation d'un grand nombre de composés chimiques aussi bien organiques qu'inorganiques avec un net avantage pour l'étude de la fraction inorganique. Cette versatilité est nécessaire pour les études de terrain où la composition chimique est très variable de particule en particule.

Les tableaux II.3A et B présentent un aperçu des laser utilisés dans un processus LDI par différents groupes. Les laser associés aux groupes sur fond gris ont également été utilisés en post ionisation à la suite d'une pré vaporisation. Ces tableaux concernent respectivement les laser excimère et les laser à cavité solide Nd:YAG et présentent encore une fois les références par ordre chronologique.

Tableau II.3 : Aperçu des laser utilisés dans un processus LDI par différents groupes, (A) les laser excimère, (B) Les laser Nd :YAG.

(A)

Nom de l'instrument	Longueur d'onde (nm)	Energie par pulse (mJ)	Largeur de l'impulsion (ns)	Taille du foyer (mm x mm)	Densité de puissance ($10^8 \cdot W \text{ cm}^{-2}$)	Référence
/	337,1 (N ₂)	0,25	/	Ø 0,02	0,6	Hinz et al., 1994
RSMS	248	0,1 – 2,5	2,5	Ø 0,2	1-20	Carson et al., 1995
The Particle Blaster	308	130-300	40	0,8 x 3	2	Reents et al., 1995
PALMS_1	248	4	2,5	0,085 – 0,12	141 - 282	Murphy et Thomson, 1995
	248, 193, 157	/	/	/	/	Middlebrook et al., 1997
/	308	5	3	0,8 x 0,4 (ellipse)	1,7	Weiss et al., 1997
/	193	7	8	Ø 0,39	7,3	Kane et Johnston, 2000
/	193	/	/	Ø 2,0	0,025	Cabalo et al., 2000
/	308	7	20	0,5 x 0,35	2	Reilly et al., 2000
SPLAT	193	10	15	Ø <0,3	$30 \cdot 10^{-8}$ – $100 \cdot 10^{-8}$	Zelenyuk et Imre, 2005
/	248	/	8	/	0,1	Bente et al., 2006
PALMS_2	193	/	/	Ø 0,15	/	Cziczco et al., 2006
ATOFMS_1	248	/	2,5	/	0,1	Huang et al., 2007

(B)

Nom de l'instrument	Longueur d'onde (nm)	Energie par pulse (mJ)	Largeur de pulse (ns)	Taille du foyer (mm x mm)	Densité de puissance (10^3 W cm^{-2})	Référence
/	1064	1000	100000	Ø 2,5	0,002	Sinha, 1984
ATOFMS_2	266	/	/	/	0,1 - 1	Prather et al., 1994
ATOFMS_2	266	1	5	Ø 0,4	1	Gard et al., 1997
ATOFMS_2	266	/	/	Ø 1,3	0,05	Morrill et al., 1998
The Particle Blaster	532 et 1064	300	/	/	/	Reents et Ge, 2000
/	532	93	/	Ø 0,1	/	Reents et Schabel, 2001
/	118,5	/	/	Ø 0,6	/	Woods et al., 2001, 2002
LAMS	266	4	3-5	Ø 1,5	0,56	Tan et al., 2002
PIAMS	118	$1.10^{-3} - 2.10^{-5}$	/	/	/	Öktem et al., 2004
SPASS	266	40	8	/	/	Erdmann et al., 2005

Si les laser excimère permettent l'ablation de la particule avec un temps de déclenchement de l'ordre de la centaine de nanosecondes, le déclenchement d'un laser Nd:YAG est nécessairement de plusieurs dizaines de microsecondes. Cette caractéristique définit logiquement les dimensions de l'instrument puisque dans le cas du laser Nd:YAG, la particule parcourt une dizaine de millimètres avant que les photons apparaissent.

Une approche permet de limiter les inconvénients précédemment décrits et consiste à découpler la vaporisation de l'ionisation afin d'optimiser ces deux étapes indépendamment l'une de l'autre.

II.4.2 La vaporisation et l'ionisation découplée

La pré vaporisation plus douce des particules permet de procéder à la formation d'ions à partir de molécules en phase gazeuse et limite ainsi la fragmentation des molécules ionisées en phase gazeuse permettant ainsi l'accès à des analyses quantitatives.

Le découplage des étapes de vaporisation et d'ionisation permet: (1)- de limiter les interactions ions/molécules et par conséquent de limiter la majorité des effets de matrices précédemment décrits tels que les transferts de charges, (2)- d'accéder à des analyses quantitatives et reproductibles, (3)- d'établir une spéciation chimique moléculaire pour des particules constituées de multiples composés organiques. Ce troisième point signifie que le découplage de la vaporisation et de l'ionisation permet de réduire considérablement l'énergie de l'impulsion laser d'ionisation étant donné que les composés à ioniser sont en phase

gazeuse. Ce découplage apparaît alors comme une solution adaptée à l'analyse de la fraction organique de l'aérosol.

Deux solutions sont possibles actuellement afin de découpler la vaporisation de l'ionisation : La vaporisation thermique ou « thermodésorption » par impaction des particules sur une surface chauffante ou la vaporisation induite par laser. Dans ce deuxième cas, les laser infra rouge (IR) sont particulièrement bien adaptés (Morrical et al., 1998 ; Cabalo et al., 2000 ; Woods et al., 2001).

II.4.2.1 La vaporisation thermique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.3.2, la détection optique de petites particules (< 100 nm) n'est pas triviale. C'est pourquoi, au sein de la configuration présentée dans le cadre de la détection chimique des particules (II.3.1), la thermodésorption (TD) peut remplacer l'étape de vaporisation laser et permettre ainsi l'accès à leur analyse quantitative (Jimenez et al., 2003) sans aucune détection optique. Cela signifie que la TD n'est pas dédiée, en principe, à l'analyse de particules individuelles bien que leur arrivée sur le thermodésorbiteur puisse être couplée à une détection optique (Sykes et al., 2002). La TD est également limitée à l'analyse de composés non réfractaires.

Les premières analyses de particules par thermodésorption ont été menées par Davis dans les années 70 (Davis 1973 ; 1977a,b). Les particules étaient introduites dans le système par le biais d'un capillaire et elles impactaient sur une cartouche chauffante afin de les vaporiser et de les ioniser. Les ions ainsi créés étaient analysés par un spectromètre de masse à secteur magnétique. Ce mode d'ionisation, appelé *ionisation de surface*, est limité aux espèces ayant des énergies d'ionisation inférieures à la température de fonctionnement de la cartouche chauffante.

Afin de ne plus être contraint à cette limitation, la vaporisation par cartouche chauffante fut par la suite découplée de l'ionisation comme l'impact électronique (Allen et Gould, 1981 ; Sinha et al., 1982 ; Drewnick et al., 2005) ou la photoionisation par exemple (II.4.2.3) (Sykes et al., 2002 ; Mysak et al., 2005 ; Shu et al., 2006a, 2008 ; Gloaguen et al., 2006 ; Bente et al., 2006). Parfois, un certain nombre de particules est prélevé et accumulé pendant un temps donné sur une surface métallique refroidie puis chauffée progressivement avant leur analyse en spectrométrie de masse (Bente et al., 2006). Ce chauffage progressif a également permis de séparer les composés selon leurs points d'ébullitions (Tobias et Ziemann, 1999). La

thermodésorption a également été utilisée afin d'estimer les pressions de vapeur de composés organiques peu volatils (Chattopadhyay et al., 2001).

D'autres techniques d'ionisation sont utilisées comme l'APCI-MS (*Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry*) (Hoffmann et al., 2002) où les ions sont créés à pression atmosphérique par décharge corona après un transfert de charge vers les composés chimiques. Dans ce cas, la vaporisation des particules peut être réalisée grâce à un gaz vecteur préalablement chauffé (Kückelmann et al., 2000). La vaporisation des particules par passage au sein d'un four a également été utilisée pour l'étude d'AOS par spectrométrie de masse à transfert de proton (PTR-MS) (Hellén et al., 2008). A la suite de ce type d'ionisation, le gaz résultant est composé des molécules issues de la vaporisation de la particule et est injecté dans le spectromètre de masse. Une telle approche permet une vaporisation thermique sans contact.

Dans le cas de l'utilisation d'un analyseur à temps de vol, les particules doivent être vaporisées dans sa source d'ions, c'est-à-dire entre les plaques d'extraction des ions (II.5.3 et III.2.3.1). Ainsi, le thermodésorbiteur doit être intégré de telle sorte qu'il ne perturbe pas les champs d'extraction des ions. Dans certains SMA les thermodésorbiteurs sont situés derrière ces plaques afin d'éviter ce problème. Mais cette solution amène à une dilution des gaz et par conséquent à une perte en sensibilité.

Afin d'optimiser le recouvrement entre le volume d'ionisation et celui de gaz désorbé, la distance D entre le thermodésorbiteur et la zone d'ionisation peut être optimisée en estimant le temps de parcours des molécules vaporisées du thermodésorbiteur vers ce volume d'ionisation. Pour ce faire, la température des molécules thermodésorbées doit être connue afin d'en déduire leur vitesse donnée par $c = \sqrt{3RT/M}$, avec T la température et M la masse moléculaire des molécules considérées. Cependant, la vitesse des molécules individuelles n'est pas restreinte à cette relation. En effet, les collisions des molécules entre elles entraînent une redistribution de ces vitesses qui dépend toujours de la masse moléculaire du constituant vaporisé et de sa température (Sykes et al., 2002). La fraction de molécules ayant des vitesses comprises entre v et $v+dv$, notée $f(v)dv$, peut être décrite par une distribution de Maxwell-Boltzmann telle que :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \quad (\text{II.7})$$

Il est possible de transformer cette distribution de vitesses en une distribution temporelle afin d'évaluer le temps d'arrivée des molécules à une distance D du thermodésorbteur telle que

$$f(t) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{D^3}{t^4} e^{-MD^2/2RTt^2} \quad (\text{II.8})$$

avec t le temps nécessaire à une molécule en phase gazeuse pour traverser la distance D . Cette distribution temporelle fera l'objet de discussions au paragraphe III.2.6.2.

Outre la possibilité d'obtenir un signal moyen correspondant à la vaporisation thermique et à l'ionisation de plusieurs particules qui permet d'améliorer la limite de détection de l'analyse, ce mode de vaporisation présente plusieurs désavantages. En effet, les matériaux réfractaires présents sur la surface chauffante et dus aux particules ayant déjà impacté, peuvent induire des réactions parasites produisant ainsi des contaminations croisées entre les particules arrivant sur le thermodésorbteur. Ainsi, la phase gazeuse résultante ne représente pas la composition réelle de la particule analysée ce qui induit une mauvaise interprétation des spectres de masse.

Due à la vitesse des particules, les études par thermodésorption sont également soumises à leurs rebonds. Afin d'améliorer le processus de vaporisation et de minimiser ces effets, les thermodésorbteurs ont le plus souvent une forme en « V » ou en « C ». A titre d'exemple, un angle de 22° a été adopté par Tobias et al. (2000) afin d'augmenter le temps de contact de la particule avec le thermodésorbteur. Les matériaux de fabrication utilisés sont divers. Le thermodésorbteur de l'AMS Aerodyne, par exemple, est fabriqué en tungstène poreux (Drewnick et al., 2005) afin de réduire les effets de rebonds. Pourtant, ces formes d'impaction sont susceptibles de favoriser l'accumulation de matière et par conséquent d'accentuer la contamination. Le tableau II.4 présente un aperçu des techniques utilisées par différents groupes.

Tableau II.4 : Aperçu des techniques de thermodésorption utilisées par différents groupes

Matériau de fabrication	Forme du thermodésorbeur	Angle d'ouverture (°)	Gamme de température (°C)	Température de fonctionnement (°C)	Post-ionisation	Références
Molybdène	V	22	/	165	Impact électronique	Tobias et al., 2000
Acier inoxydable	Cylindre plein	Surface plane	227-377	277	Photoionisation VUV impulsionnelle synchronisée	Sykes et al., 2002
Tungstène poreux	V	60	250-1000	600	Impact électronique	Drewnick et al., 2005
Acier inoxydable	Cylindre plein	Surface plane	/	350	Photoionisation impulsionnelle laser - REMPI	Bente et al., 2006
Tungstène	/	/	/	600	Photoionisation VUV continue	Northway, 2007
Cuivre	C (Trou de 3mm de diamètre)	/	...-600	600	Photoionisation VUV continue par rayonnement synchrotron	Shu et al., 2006a
					Photoionisation VUV continue par lampe	Shu et al., 2008

Récemment, l'instrument de Shu et al., (2006a) a été couplée à une post photoionisation VUV continue (Shu et al., 2008) afin d'accéder à des analyses quantitatives d'aérosols organiques.

La vaporisation des particules sur une surface chauffante peut être considérée comme étant quantitative, au moins pour les composés non réfractaires. Si l'énergie transférée à la particule afin de la vaporiser peut être correctement quantifiée en thermodésorption, ce n'est pas vraiment le cas lors du processus LDI en raison de l'inhomogénéité de la distribution énergétique du faisceau laser (II.4.1). La mise en place de la thermodésorption demeure bien moins complexe que les processus de détection et de déclenchement de laser. Ici, l'ionisation est continue. C'est le cas par exemple dans l'AMS commercial de la société *Aerodyne* qui utilise l'impact électronique comme mode d'ionisation continue. Dans l'option d'une post-photoionisation, le laser est simplement déclenché de manière périodique à sa plus haute fréquence d'utilisation (Bente et al., 2006).

II.4.2.2 La vaporisation laser

Le but de cet étape est toujours de mettre en phase gazeuse les molécules de la phase particulaire par une impulsion laser et ceci sans ionisation dissociative. A l'inverse de la thermodésorption, la vaporisation laser permet de désorber la plupart des constituants présent en phase particulaire, même les composés réfractaires. En effet, les lasers permettent une désorption par un chauffage ponctuel induisant des ondes de chocs de pression (Zhigilei et

Garrison, 1998 ; Paltauf et Dyer, 2003 ; Zhigilei et al., 2003). Cependant, la vaporisation laser d'une particule est bien moins homogène qu'en thermodésorption (Nash et al., 2005).

Couplée à une post ionisation laser, cette étape de vaporisation se nomme communément *L2DI* pour *Laser Two-Step Desorption/Ionisation* ou vaporisation/ionisation laser découplée. A l'instar du processus de LDI, la synchronisation avec une détection optique est nécessaire dans ce cas dans le but d'accéder à l'analyse de particules individuelles dite analyse « Single Particle ».

Les deux laser utilisés lors de cette étape doivent avoir un délai de déclenchement court. Ce délai, entre déclenchement et apparition des photons, doit nécessairement être stable d'une impulsion à l'autre et dépend du type de laser utilisé. Dans le cas de la L2DI, les deux faisceaux laser peuvent être quasiment superposés spatialement et la distance entre le centre des faisceaux excède rarement un millimètre (Cabalo et al., 2000, Woods et al., 2001). Comme en thermodésorption, cette distance doit nécessairement être optimisée afin d'obtenir l'intensité ionique maximale. Ainsi, la vitesse d'évaporation des molécules initialement en phase particulaire peut être estimée expérimentalement par des variations successives du délai entre les deux impulsions laser et théoriquement en adoptant la distribution de vitesses selon Maxwell-Boltzmann précédemment décrite (II.4.2.1) (Cabalo et al., 2000).

Dans l'instrument utilisé par Öktem et al. (2004), le premier laser est utilisé afin de vaporiser les particules déposées sur une sonde au sein du spectromètre de masse avant qu'une photoionisation laser ait lieu.

Dans un processus de L2DI, les principales caractéristiques à définir sont la longueur d'onde et la densité de puissance des laser utilisés. Ainsi, la vaporisation est généralement effectuée à l'aide de laser infra rouges, caractérisés par des photons de faible énergie permettant de ne pas dépasser le seuil de formation des ions généralement situé entre 3 et $6 \cdot 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ pour une longueur d'onde de 10,6 μm . Les laser infra rouge les plus utilisés permettant d'accéder à de telle densité de puissance sont les laser CO_2 , les laser OPO et les laser Nd:YAG.

Le second laser utilisé afin de ioniser les molécules vaporisées se situe généralement dans l'UV le VUV (Woods et al., 2001). Une comparaison directe entre LDI et L2DI montre, par exemple, que la formation des ions moléculaires aromatiques est favorisée par la L2DI (Morrical et al., 1998). Ce découplage permet alors de ioniser les composés prévaporisés avec beaucoup moins d'énergie, donc proche du seuil d'ionisation, et donc de minimiser l'ionisation dissociative des molécules organiques. Pour les composés organiques

aromatiques, un processus d'ionisation résonnante nommé REMPI (Resonance Enhance MultiPhoton Ionisation, II.4.2.3) peut être appliqué lorsque la longueur d'onde du laser UV coïncide avec une forte bande d'absorption de la molécule.

Un autre avantage de la L2DI est de pouvoir accéder à l'analyse de la surface des particules en fonction de l'énergie du laser IR. Ainsi, il a été montré que l'épaisseur de la surface vaporisée est fonction de cette énergie (Woods et al., 2002). Le tableau II.5 présente les laser de désorption utilisés par différents groupes.

Tableau II.5 : Les laser de désorption utilisés par différents groupes.

Laser de désorption	Energie par impulsion (mJ)	Largeur de pulse (ns)	Taille du foyer (mm)	Densité de puissance ($10^8 \cdot W \text{ cm}^{-2}$)	Référence
Laser CO ₂ - 10,6 μm	/	/	/	0,1-1	Prather et al., 1994
	/	/	Ø 2	0,5	Morriscal et al., 1998
	30-500	250	Ø 1	$1,5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-2}$	Woods et al., 2001
	15-100	250	Ø 1,1	$6 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$	Woods et al., 2002
	23	/	/	/	Öktem et al., 2004
	80	50	Ø 0,3	0,22	Zelenyuk et al., 2005
	50	50	/	0,01 à 0,1	Bente et al., 2006
Laser excimère XeCl -308 nm	5	20	0,5 x 0,35	1,4	Lazar et al., 1999
Laser CO ₂ - 9,525 μm (bande d'absorption de l'aniline)	105-252	140	Ø 0,9	1,2 – 2,6	Cabalo et al., 2000
Laser OPO - 3,39 μm (C-H Stretch)	0,93-2,40	5	Ø 1,1	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	Woods et al., 2002

Lazar et al. (1999) utilise un rayonnement à $\lambda = 308 \text{ nm}$ produit par un laser excimère XeCl à faible puissance afin de désorber les composés semi volatils des particules. Cette technique est apparue très sensible pour la détection d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Ainsi, à l'issue de cette étape de vaporisation, différentes techniques sont disponibles afin de procéder à l'ionisation des composés mis en phase gazeuse.

II.4.2.3 Les techniques d'ionisation

Le choix de la méthode d'ionisation doit être fait dans la perspective d'utilisation du spectromètre de masse. De plus, les méthodes d'ionisation doivent être adaptées aux espèces chimiques à caractériser en phase particulaire. Si, lors de l'ionisation, les molécules acquièrent toutes une charge sans fragmenter, le spectre de masse sera libre de fragments et

seul l'ion parent sera présent. On parle d'ionisation « douce ». Dans le cas inverse d'une forte ionisation dissociative importante, la complexité chimique d'une particule ne permet guère une interprétation pertinente des spectres obtenus en vue du grand nombre de pics de masses. Dans ce cas, une séparation des constituants en amont de l'ionisation permettrait de simplifier ces mélanges. Mais, actuellement, aucun SMA ne permet d'établir une telle séparation sauf peut être celui de Tobias et Ziemann (1999) décrit au paragraphe II.4.2.1.

On distingue les méthodes continues telles que :

→ **L'attachement électronique (EA)** (LaFranchi et al., 2004) : des électrons de faible énergie (< 1 eV) sont générés lors du chauffage d'une plaque métallique induit par un rayonnement laser UV. Cette technique permet d'accéder à un spectre libre de fragment et s'adapte bien pour l'ionisation d'espèces accepteuses d'électron.

→ **L'ionisation par surface (SI)** (Svane et al., 2004) est bien adaptée à l'ionisation des métaux alcalins.

→ **L'ionisation chimique (CI)** (Voisin et al., 2003 ; Lazar et al., 2000) et **l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)** (Hoffmann et al., 2002) sont utilisées afin d'accéder à une ionisation douce.

D'autres méthodes d'ionisation douce continue ont récemment été mises en place au sein de quelques SMA. On distingue l'ionisation par électrospray (ESI) (Takats et al., 2004), l'ionisation par plasma (ASGI pour *Atmospheric Sampling Glow Discharge Ionisation*) (Dalton et al., 2005) et la technique *DART* (*Direct Analysis in Real Time*) (Cody, 2005). Contrairement à l'APCI, l'ASGI opère à basse pression ($\sim 0,4$ mbar) et à température ambiante.

→ **L'impact électronique (EI)**, conçue par Dempster et amélioré par Bleakney (1929) et Nier (1947), a été choisie comme source d'ionisation continue au sein de l'AMS commercial de la société Aerodyne à la suite de la vaporisation thermique des particules (Jayne et al., 2000).

Une source à impact électronique se compose généralement d'un filament porté à haute température émettant des électrons par effet thermoélectrique (Fig.II.12). Une différence de potentiel U (de 5 à 100V) va permettre à ces derniers d'acquérir une vitesse $v = \sqrt{2 E_{cin} / m}$

avec m leur masse et $E_{\text{cin}} = eU$ leur énergie cinétique vers une anode et d'entrer en collision avec les molécules présentes dans la source.

L'énergie cinétique des électrons est un paramètre important à prendre en compte du fait de son influence sur le rendement d'ionisation et sur l'énergie d'excitation moyenne des ions formés. Ce rendement d'ionisation est optimal pour une énergie de 70 eV (Hoffmann et Stroobant, 2002). En effet, à de faibles potentiels, l'énergie cinétique des électrons ne suffit guère à ioniser la molécule. A de trop fort potentiel, la longueur d'onde de l'électron devient trop petite et les molécules deviennent transparentes à ces électrons. L'ionisation par impact électronique est alors représenté par la réaction :



Les ions formés sont alors expulsés de la source à l'aide d'un repousseur porté à un potentiel de même signe afin de les diriger vers l'analyseur d'un spectromètre de masse (Fig.II.12).

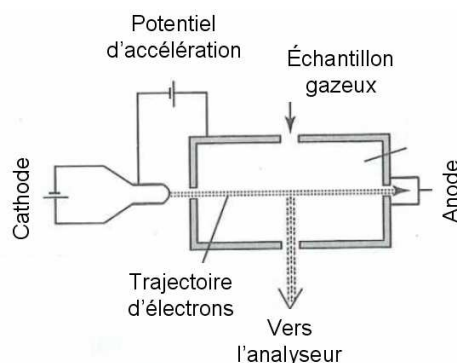


Figure II.12 : Schéma d'une source à impact électronique (d'après Hoffmann et Stroobant, 2002).

Ce mode d'ionisation possède un rendement d'ionisation relativement faible : en moyenne, à 70 eV, un ion est produit pour 1000 molécules présentes dans la source (Hoffmann et Stroobant, 2002). Cependant, le grand nombre de spectres de masse obtenus par cette méthode a permis d'établir une bibliothèque de spectres standard à 70 eV (NIST, 2008).

En considération de l'analyse des aérosols par les SMA, les inconvénients majeurs restent le faible rendement d'ionisation ainsi que la forte fragmentation provoquée ce qui rend l'interprétation des spectres de masse difficile. Cependant, cette forte fragmentation peut être un atout lors de la recherche d'informations structurales. Plus généralement, la distribution typique des fragments formés lors de l'ionisation dissociative d'une molécule organique constitue une véritable « empreinte digitale » abondamment exploitée dans le cadre de son identification. Néanmoins, dans le cadre d'une analyse *on-line* par SMA, cela s'avère difficile

en raison de l'analyse directe de mélanges complexes sans séparation préalable des constituants.

→ **Le rayonnement synchrotron** constitue une source continue de photons et a seulement été utilisé jusqu'à aujourd'hui comme post ionisation de composés thermodésorbés (Mysak et al., 2005 ; Shu et al., 2006a ; Gloaguen et al., 2006). Cette source permet de choisir l'énergie des photons incidents, grâce à l'utilisation de monochromateurs. La fragmentation des molécules organiques peut ainsi être limitée étant donné qu'il est possible d'ajuster l'énergie des photons proche du seuil d'ionisation des composés considérés. Mais son utilisation reste limitée aux études au laboratoire et sa disponibilité limite le nombre d'expériences à mener.

→ **La photoionisation** laser par impulsion a majoritairement été adoptée comme post ionisation au sein de la technique L2DI et possède un rendement d'ionisation plus fort. Aujourd'hui, très peu de laser permettent d'ioniser directement une molécule organique avec un seul photon (SPI pour *Single Photon Ionisation*) selon le schéma $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$. C'est pourquoi, il est nécessaire que la molécule absorbe plusieurs photons afin d'être ionisée. Mais des recherches ont porté sur le développement d'une lampe excimère émettant dans le VUV (Van Bramer et Johnston, 1992 ; Mühlberger et al., 2002 ; Northway et al., 2007). La longueur d'onde étant plus courte, l'ionisation SPI sera possible si l'énergie des photons émis dépasse le seuil d'ionisation. Or, si l'énergie du photon est supérieure à un seuil d'ionisation dissociative de la molécule, sa fragmentation est inévitable. De telles lampes sont actuellement commercialement disponibles (Resonance Ltd, 2005) et ont très récemment fait l'objet d'une ionisation VUV au sein d'un SMA (Shu et al., 2008).

Une autre solution permet d'obtenir un rayonnement VUV. En effet, il est possible d'obtenir un rayonnement à 118 nm en triplant la troisième harmonique d'un laser Nd :YAG à 355 nm (Woods et al., 2001).

Plusieurs instruments ont intégré une photoionisation VUV afin d'établir une spéciation organique via l'ion parent sur des spectres de masse de particules (Woods et al., 2001,2002 ; Sykes et al., 2002 ; Öktem et al., 2004 ; Nash et al., 2005 ; Mysak et al., 2005 ; Gloaguen et al., 2006 ; Northway et al., 2007). Il a été montré que l'utilisation de la SPI permet de détecter de manière quantitative des HAP au sein de mélanges complexes (Woods et al., 2001). En comparant leurs spectres de masse libres de fragment obtenus par thermodésorption et post photoionisation VUV avec leurs chromatogrammes obtenus par CPG-SM (Quadripôle + Impact électronique) pour l'analyse d'un mélange de seize HAP en phase particulaire, Gao

et al. (2008) ont montré la possibilité de détecter et de quantifier la majorité de ces composés aromatiques par photoionisation VUV.

L'ionisation multiphotonique (MPI pour *MultiPhoton Ionisation*) a lieu lors de l'absorption simultanée de plusieurs photons. Si la molécule possède un état électronique réel S_1 situé à un niveau d'énergie multiple de l'énergie des photons incidents, la section efficace d'ionisation de la molécule est fortement augmentée. Ce processus se nomme alors ionisation multiphotonique renforcée à résonance (REMPI).

L'ionisation REMPI est caractérisée par l'absorption de deux photons minimum (II.10) : (1)-l'absorption d'un premier photon dans un état intermédiaire résonant avec la longueur d'onde du rayonnement incident, (2)- l'absorption d'un deuxième photon afin de ioniser la molécule :



La somme de l'énergie de ces deux photons doit nécessairement être supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule. Le schéma le plus simple est le (1+1)-REMPI (Fig.II.13, **Cas (A)**) et correspond à l'absorption de deux photons ayant la même longueur d'onde. Dans ce cas le laser n'a pas besoin d'être fortement focalisé et par conséquent le recouvrement entre faisceau laser et faisceau de particules peut être amélioré.

Si le seuil d'ionisation n'est pas atteint avec deux photons de même longueur d'onde et l'excitation nécessite deux photons de longueurs d'onde différentes. On nomme ce processus *two-colour excitation* (Fig.II.13, **Cas (B)**). L'ionisation REMPI peut également être réalisée avec trois photons pour ioniser la molécule. On nomme ce processus (1+1+1)-REMPI (Fig.II.13, **Cas (C)**). Dans le cas d'un rayonnement infra rouge, plusieurs (dizaines de) photons seront nécessaires afin d'accéder au continuum d'ionisation (Fig.II.13, **Cas (D)**). Dans le cas d'une ionisation non résonnante (MPI), le nombre de photons absorbés est difficilement contrôlable.

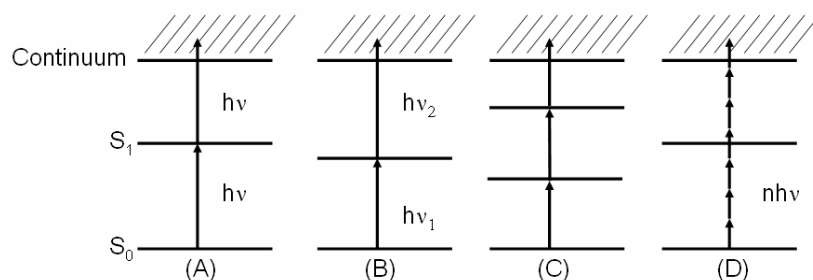


Figure II.13 : Plusieurs schémas d'absorption multiphotonique, (A) (1+1)-REMPI, (B) two-colour excitation, (C) (1+1+1)-REMPI, (D) ionisation multiphotonique.

L'ionisation REMPI (Morrical et al., 1998 ; Lazar et al., 1999) représente une méthode d'ionisation très sélective pour la spectrométrie de masse. Elle est particulièrement bien adaptée à l'ionisation des composés organiques aromatiques puisque ces composés possèdent des fortes absorptions dans l'UV. Sachant que l'énergie d'ionisation de la plupart de ces composés est située entre 7 et 9 eV, deux photons UV seront suffisants pour ioniser sélectivement et d'une manière douce les molécules organiques de cette classe de composés.

Afin de surmonter les problèmes d'identification de composés au sein d'un mélange complexe, un instrument offre la possibilité d'orienter la particule vers un mode d'ionisation spécifique en considération de ses propriétés (Kane et al., 2001b) en modifiant simplement sa trajectoire.

II.5 L'analyse en masse

Ainsi, une fois la particule vaporisée et ionisée selon l'un des processus précédemment décrit, l'analyse des ions est effectuée par spectrométrie de masse. Le but d'un spectromètre de masse est d'analyser le plus grand nombre d'ions ayant différents rapports m/z . On définit la résolution d'un analyseur en masse comme sa capacité à distinguer deux ions de masses voisines telle que $R = m/\Delta m$, avec m la masse de l'ion et Δm la largeur à mi hauteur du pic de masse associé. Ainsi, Δm représente la plus petite différence en masse résolue par le spectromètre de masse.

Sachant qu'un SM est composé d'une source d'ions, d'un analyseur et d'un détecteur, plusieurs types de SM peuvent être utilisés au sein des SMA en fonction des différentes configurations adoptées. Les principaux analyseurs utilisés, dont les principes de séparation de masses sont différents, sont les quadripôles, les trappes ioniques, et les analyseurs à temps de vol (TOF). L'AMS Aerodyne présente actuellement quatre versions : une version quadripôle, une autre TOF linéaire et deux autres TOF équipés d'un réflectron simple (configuration en V) ou double (configuration en W). Les paragraphes suivants décrivent leur fonctionnement.

II.5.1 Les analyseurs quadripolaires

Le principe de fonctionnement est décrit par Paul et Steinwedel en 1953 (Paul and Steinwedel, 1953) qui présenteront plus tard son adaptation au sein d'un spectromètre de masse (Paul et al., 1958). Les analyseurs quadrupolaires sont constitués de quatre électrodes, de section idéalement hyperbolique (Fig.II.14). Les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels Φ_0 identiques mais opposés, composés d'une tension continue U et d'une tension alternative V tel que $\Phi_0 = U - V \cos \omega t$ avec ω la fréquence angulaire telle que $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du champ alternatif.

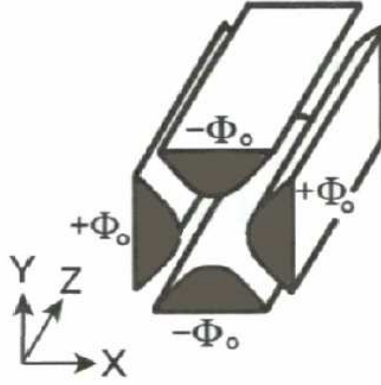


Figure II.14 : Schéma d'un quadripôle

En appliquant cette différence de potentiel entre chaque paire d'électrodes il se crée un champ électrique total constitué d'un champ alternatif quadripolaire superposé à un champ constant. Un point situé dans le champ électrique et ayant pour coordonnées (x,y,z) sera alors soumis à un potentiel $\phi = \phi_0(x^2 - y^2)/r_0^2$ avec r_0 le rayon du cercle inscrit entre les quatre barres. La trajectoire d'un ion pénétrant dans le quadripôle selon l'axe z est décrite par les équations de Mathieu selon les deux autres axes x et y :

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (\text{II.11})$$

Avec $u = x$ ou y , $\xi = \frac{\omega t}{2}$, $a_u = \frac{8zeU}{mr_0^2 \omega^2} = a_x = -a_y$, $q_u = \frac{4zeV}{mr_0^2 \omega^2} = q_x = -q_y$.

L'amplitude des oscillations des ions dépend de leur rapport m/z et certains ions adoptent des trajectoires stables selon les valeurs de U et de V . Ces ions peuvent alors être détectés. Selon les équations précédentes, il est possible de définir un diagramme de stabilité de ces ions selon les valeurs de a_u et q_u (donc de U , V et ω) (Fig.II.15A).

Ces zones de stabilité représentent donc des zones de valeurs pour a_u et q_u avec lesquelles x et y ne sont pas supérieures à r_0 . De manière générale, ces analyseurs filtrent les ions selon leur stabilité dans la zone notée A sur la figure II.15A et opèrent avec des valeurs positives de U (donc de a_U) ce qui correspond à la zone triangulaire hachurée (Fig.II.15A).

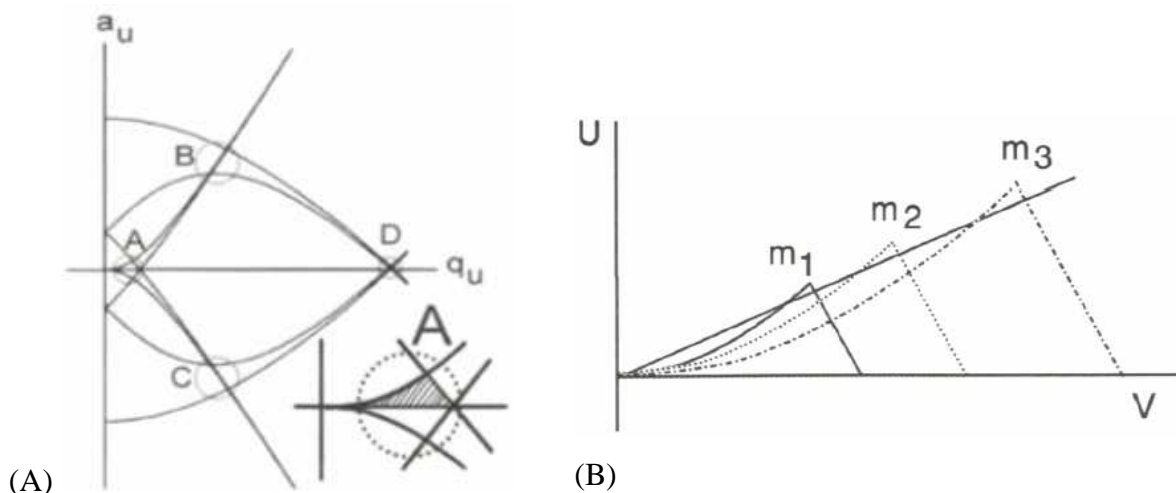


Figure II.15 : (A) Zones de stabilités théoriques des quadripôles, (B) droite de fonctionnement d'un analyseur quadrupolaire.

Ainsi, une zone de stabilité spécifique à chaque rapport m/z pourra être définie. Et en gardant constant le rapport U/V , on obtient une droite de fonctionnement de l'analyseur (Fig.II.15B). Un balayage de U/V permet ainsi l'observation successive de tous les ions dont la zone de stabilité est coupée par cette droite. Plus la pente de cette droite sera élevée, meilleure sera la résolution tant qu'elle coupe ces zones de stabilité. Les ions ayant des trajectoires instables ne seront pas détectés.

Les quadripôles sont robustes et bien adaptés aux études de terrain de part leur faible encombrement. Ils furent utilisés lors du développement des premiers SMA et sont encore utilisés dans l'AMS Aerodyne. Le contrôle de U , V et ω est aisé mais ne permet pas une grande vitesse de balayage en masse. De plus, la nécessité de balayer masse par masse sous entend la nécessité d'échantillonner un nombre élevé de particules afin d'obtenir un spectre de masse complet.

Cependant, le domaine de masse accessible et la transmission ionique sont limités et restent les principaux inconvénients de ces analyseurs. Leur pouvoir de résolution unitaire peut théoriquement être amélioré en allongeant les barres (Hoffmann et Stroobant, 2002) et augmente avec le rapport m/z à l'inverse des analyseurs à temps de vol (II.5.3).

II.5.2 La trappe ionique

Le piège à ion quadrupolaire ou trappe ionique (March, 1997) a été décrit en 1960 par Paul et Steinwedel (Paul and Steinwedel, 1960). Cet analyseur fût, une vingtaine d'années plus tard, inscrit dans le fonctionnement d'un spectromètre de masse par la société Finnigan. Ici, les quatre électrodes du quadripôle sont remplacées par une électrode annulaire recouverte de

part et d'autre par une électrode hyperbolique appelée calotte ou *end-cap*. L'entrée des ions peut s'effectuer à travers un orifice percé dans la calotte supérieure et la sortie au centre de la calotte inférieure. Un champ quadripolaire est créé au sein de la trappe en appliquant aux calottes d'une part et à l'électrode torique d'autre part un potentiel respectif $+\Phi_0$ et $-\Phi_0$. Cependant, dans la plupart des trappes ioniques commerciales, un potentiel de radiofréquence constant mais d'amplitude variable est appliqué sur l'électrode torique et permet de piéger les ions. Ces derniers suivent des trajectoires oscillantes obéissant toujours aux équations de Mathieu. Les trajectoires stables des ions au sein du champ quadripolaire résultant sont tridimensionnelles et forment une sorte de huit dans l'espace. En augmentant de façon progressive l'amplitude de la radiofréquence, les ions sont déstabilisés de façons successives et expulsés de la trappe. Le nombre d'ions dans la trappe est limité à une centaine environ. Si la trappe est remplie par une quantité trop importante d'ions, des forces répulsives de Coulomb provoquent leur expulsion.

Sa résolution est supérieure à un analyseur quadripolaire. De plus, ces analyseurs peuvent être utilisés pour la spectrométrie de masse en tandem MS/MS (Reilly et al., 1998). Les trappes ioniques sont utilisés au sein de SMA (Lazar et al., 1999 ; Reilly et al., 1997 ; Yang et al., 1996) mais le temps de balayage en masse reste long par rapport aux analyseurs à temps de vol. Le détecteur généralement utilisé pour cet analyseur, au même titre que l'analyseur quadripolaire, est le channeltron.

II.5.3 Les analyseurs à temps de vol

Les analyseurs à temps de vol (TOF-MS) (Guilhaus, 1997) sont constitués d'une source d'ions contenant des plaques d'extraction et d'accélération, d'un tube de vol libre puis d'un détecteur (Fig.II.16).

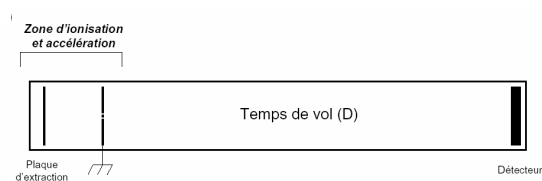


Figure II.16 : Configuration linéaire d'un spectromètre de masse à temps de vol.

Le principe de cet analyseur est d'accélérer les ions par un champ électrique. Le temps que met un ion de masse donnée pour parcourir une distance fixe, et donc pour arriver jusqu'au

détecteur, est mesuré. Le détecteur est généralement un multiplicateur d'électrons tel que les galettes à micro canaux (MicroChannel Plates ou MCP).

Coupe d'un canal

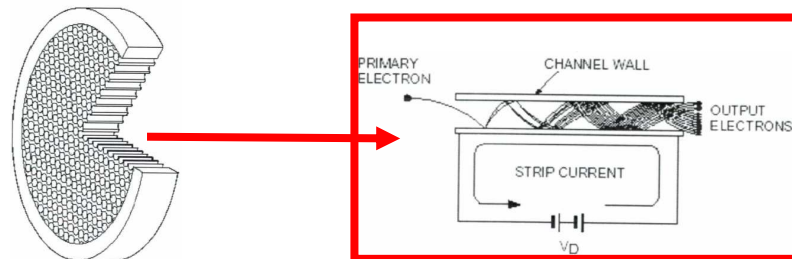


Figure II.17 : Les galettes à microcanaux ou détecteur "MCP"

Lors de l'application d'une tension V_D sur ce détecteur (Fig.II.17), un gradient de potentiel apparaît le long des canaux. Ainsi, lorsqu'un ion arrive au MCP, cela déclenche l'émission d'un ou plusieurs électrons qui impactent sur la paroi interne d'un des canaux. Des électrons secondaires sont alors émis et eux-mêmes amplifiés. Cette avalanche d'électrons crée un courant qui représente l'intensité ionique d'un ion de masse spécifique lié à un temps de vol caractéristique. Il est mesuré en fonction du temps afin d'obtenir les spectres de masse. Le gain de ce type de détecteur est de l'ordre de 10^6 (1 ion crée 10^6 électrons).

Les champs d'accélération, qui confèrent à l'ensemble des ions la même énergie cinétique, propulsent les ions à différentes vitesses en fonction de leurs rapports m/z . Plus un ion sera léger plus son temps de vol sera court. Les ions sont expulsés de la source par paquets, soit en appliquant des champs d'extraction continus et en utilisant dans ce cas une source d'ionisation par impulsion (laser), soit en appliquant des champs par impulsion. Les hautes tensions appliquées peuvent varier entre 0,2 et 30 kV. Il est important de noter que le signe de ces tensions détermine la polarité des ions analysés. La solution afin d'analyser simultanément les cations et les anions issus de l'ionisation d'une particule est de coupler deux tubes de vol, orientés dans des directions opposées, à une même région d'ionisation. Chaque tube permettra alors l'analyse des ions d'une polarité donnée. On nomme ce type de spectromètre de masse, TOF-MS bipolaire.

Sachant qu'un ion de masse m et de charge total $q = ze$ a une énergie cinétique $E_c = 1/2(mv^2) = qV_s = zeV_s$ à la sortie de la source avec V_s le potentiel électrique appliqué,

z la charge de l'ion et e la charge élémentaire, ces ions parcourront la distance d en un temps $t = d/v$. En remplaçant v , on obtient

$$t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{d^2}{2eV_s} \right) \quad (\text{II.12})$$

Cette équation permet alors de comprendre que les rapports m/z peuvent être calculés en mesurant t étant donné que les autres paramètres sont constants. Cette relation peut être mise sous la forme :

$$t = A + B \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (\text{II.13})$$

avec A et B des constantes. La largeur des pics dans un spectre de masse représente alors la distribution temporelle d'un paquet d'ions de même masse pour arriver au détecteur. Outre sa simplicité de construction, cet analyseur peut détecter tous les ions formés dans la source du spectromètre de masse en un temps très court. Un spectre de masse complet d'une particule peut alors être obtenu en quelques dizaines de microsecondes. Il nécessite donc une collecte de données rapide, et un déclenchement très précis. De plus, le TOF-MS possède une transmission ionique proche des 100 % d'où leur grande sensibilité et par conséquent leur capacité à analyser une faible quantité de matière. Ces deux points font du TOF-MS un analyseur en masse très approprié aux SMA appliqués à l'étude de particules individuelles.

Théoriquement, le domaine de masse d'un TOF-MS n'a pas de limite supérieure et ils ont la capacité à transmettre des masses élevées. Mais l'inconvénient majeur reste la perte en résolution pour les plus grandes masses.

La résolution d'un TOF-MS est d'autant meilleure que tous les ions de même masse arrivent dans une gamme de temps la plus courte au niveau du détecteur. Elle peut être exprimée telle que $R = t/(2\Delta t)$ avec Δt la largeur du pic à mi-hauteur. C'est donc la distribution en temps de vol d'une population d'ions de même masse qui définit sa résolution. Les TOF-MS linéaires modernes atteignent des résolutions de l'ordre de 300-400.

La taille et le volume d'ionisation (distribution spatiale σ_s), la variation des énergies cinétiques initiales d'ions de même masse (distribution en énergie σ_e) et la longueur de l'impulsion de formation des ions (distribution temporelle des ions dans la source σ_{t0}), avant leur accélération sont des facteurs critiques qui déterminent la résolution d'un tel analyseur. En effet, un groupe d'ions de même rapport m/z n'ayant pas strictement les mêmes positions ni les mêmes vitesses dans la source n'auront pas le même temps de vol pour arriver jusqu'au

détecteur. Ainsi, au cours d'un processus L2DI, le temps nécessaire entre la vaporisation et l'ionisation va permettre l'expansion du nuage moléculaire. Plus ce temps sera grand, plus les distributions spatiales et cinétiques initiales des ions seront larges.

La résolution en masse étant proportionnelle au temps de vol, l'augmentation de la longueur de la région de vol libre des ions permet son amélioration. Cependant d'autres améliorations peuvent être apportées telles que la correction de la distribution spatiale des ions par la mise en place de deux régions d'accélération, la correction de la distribution en énergie cinétique initiale des ions par l'utilisation de réflectrons et de l'extraction par impulsions retardées des ions ainsi que la correction de la distribution temporelle des ions. Ces améliorations importantes seront décrites en détail dans la suite de ce paragraphe.

II.5.3.1 Correction de la distribution spatiale initiale σ_s des ions : Les conditions Wiley et McLaren.

Une large distribution spatiale des ions dans la source mène à une mauvaise résolution en masse. Pour illustrer cela, les figures II.18A et B montrent trois ions de même masse situés à trois positions différentes dans la source juste avant leur extraction. Considérons dans un premier temps la configuration d'accélération/extraction à une étape (Fig.II.18A).

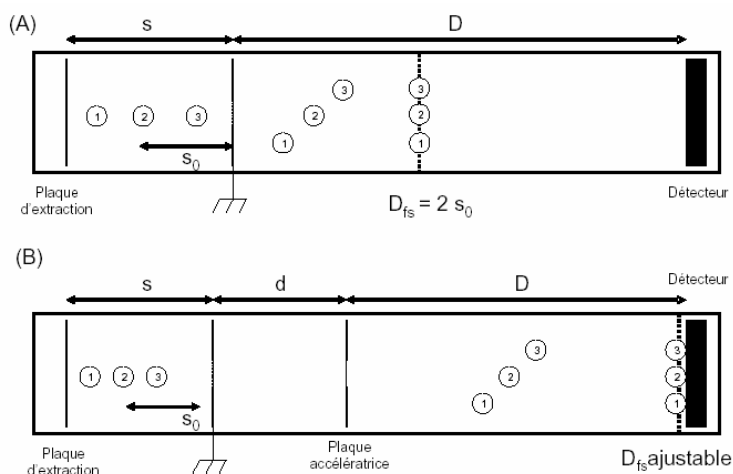


Figure II.18 : (A) Extraction des ions en une étape au sein d'un analyseur à temps de vol ; (B) Extraction des ions dans les conditions de Wiley et McLaren au sein d'un analyseur à temps de vol, s : région d'extraction, d : région d'accélération, D : région de vol libre.

Les ions 1 et 3 se situent à une même distance Δs de l'ion 2, qui lui-même est situé à une distance s_0 de la deuxième plaque. L'ion 1 va donc devoir parcourir une plus longue distance, $s_0 + \Delta s$, que l'ion 3 qui parcourra la plus courte distance $s_0 - \Delta s$ pour atteindre le détecteur.

Soit ΔU la variation d'énergie d'accélération telle que $\Delta U = (s_0 \pm \Delta s)qE_s$ avec E_s le champ appliqué dans la région d'extraction « s ». ΔU dépend donc de la position des ions dans la source. Les trois ions étant à des positions différentes, leurs temps de résidence au sein de la région s seront différents et par conséquent chaque ion sera soumis au champ E_s pendant un temps différent. Ainsi, l'ion 1 sera le plus accéléré puisque soumis plus longtemps à E_s . Ceci lui permettra alors de rattraper les deux autres ions lors de leurs trajets vers le détecteur. Il apparaît alors évident de définir un plan dans lequel ΔU disparaît (Boesl et al., 1992) c'est-à-dire où ces trois ions passeront simultanément. On le nomme plan de focalisation spatial D_{fs} . Dans le cas de la « source à une étape » (Fig.II.18A), D_{fs} est égale à deux fois la distance s_0 . La position de ce plan est indépendante de la masse des ions. Ce plan étant très proche du début du tube de vol, la séparation d'ions de masses différentes, qui s'effectuent sur une plus longue distance, sera difficile dans ce cas.

Ainsi, en 1955, Wiley et McLaren (Wiley and McLaren, 1955) ont proposé une source à « deux étapes » composée de deux régions d'accélération et de trois électrodes (Fig.II.18B). On distingue alors trois régions : la source d'ionisation/région d'extraction « s » avec son champ d'extraction E_s , la région d'accélération « d » avec son champ d'accélération E_d et la région de vol libre « D » qui n'est soumise à aucun champ électrique.

L'énergie U_T acquise par des ions de même masse, avec une énergie cinétique initiale U_0 , après être soumis aux champs E_s et E_d sera $U_T = qsE_s + qdE_d \pm U_0$. Sachant que le temps de vol total T des ions est la somme des temps passés au sein des trois précédentes régions (Wiley and McLaren, 1955), il est possible d'écrire pour des ions sans énergie cinétique initiale ($U_0=0$) que :

$$T(U_0, s)_{0, s_0} = T_s + T_d + T_D = \sqrt{\frac{m}{2U_T}} \times \left(2k_0^{1/2} s_0 + \frac{2k_0^{1/2} d}{k_0^{1/2} + 1} + D \right) \quad (\text{II.14})$$

$$\text{avec } T_s = \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} (\sqrt{qsE_s}) ; T_d = \frac{\sqrt{2m}}{qE_d} (\sqrt{U_T} - \sqrt{qsE_s}) ; T_D = D \sqrt{\frac{m}{2qU_T}} \text{ et } k_0 = \frac{s_0 E_s + d E_d}{s_0 E_s} .$$

Cette équation montre que le temps de vol total dépend de la position initiale des ions avant leur extraction puisque U_T en dépend. En posant $(\partial T / \partial s)_{0,s_0} = 0$, on définit le plan de focalisation D_{fs} indépendant de l'énergie totale du système tel que :

$$D_{fs} = 2s_0 k_0^{3/2} \times \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2} s_0} \frac{d}{s_0} \right) \quad (\text{II.15})$$

Dans ces conditions, le foyer spatial d'un TOF-MS linéaire est ajusté en faisant varier le rapport E_d/E_s afin de faire coïncider D_{fs} avec la position du détecteur. L'effet est donc une compression spatiale du nuage moléculaire ionisé au moment de son arrivée au détecteur. Ceci permet de réduire la distribution spatiale des ions et donc d'améliorer la résolution du spectromètre.

II.5.3.2 Correction de la distribution en énergie cinétique initiale σ_e des ions

La correction de la distribution en énergie cinétique initiale des ions peut être effectuée selon deux méthodes. Ces dernières concernent l'utilisation des réflectrons et l'extraction des ions par impulsions retardées de la source du spectromètre de masse.

→ *Les réflectrons :*

Une différence de vitesse initiale entre deux ions lors de l'application du champ électrique conduit à une différence de la durée d'accélération et donc à des vitesses différentes dans le tube de vol. Dans ce cas, le temps de présence de l'ion dans chacune des trois régions sera affecté (sachant que $T_D \gg T_s + T_d$). Le temps de vol d'un ion dû aux variations d'énergie cinétique initiale sera donc affecté de ΔT (Cotter, 1992) tel que :

$$\Delta T = D \sqrt{\frac{m}{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{qsE_s + qdE_d}} - \frac{1}{\sqrt{qsE_s + qdE_d + U_0}} \right) \quad (\text{II.16})$$

Une solution afin de corriger la distribution énergétique des ions est de considérer le foyer spatial de la source d'ion comme une pseudo source d'ions avec, en conséquence, une distribution spatiale minimisée. En effet, les ions partent de cette pseudo source avec une distribution en énergie cinétique seulement et il est possible de la corriger en utilisant un miroir électrostatique appelé communément réflectron.

Les réflectrons, introduits par Mamyryn en 1973 (Mamyryn et al., 1973), vont compenser les différences de vitesses d'ions de mêmes masses en imposant un trajet à parcourir plus long pour les ions les plus rapides (Fig.II.19, ion n°1) et plus court pour les ions les plus lents (Fig.II.19, ion n°3).

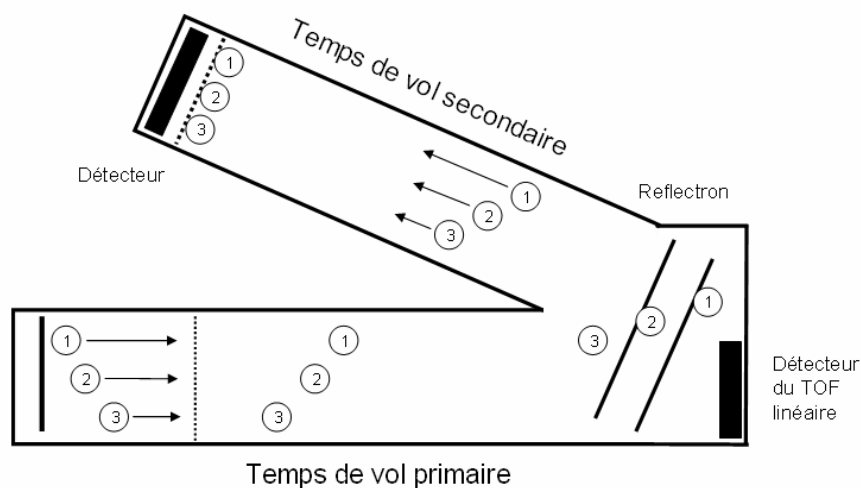


Figure II.19 : TOF-MS à réflectron à une étape

Les réflectrons sont composés d'une série de grilles et d'électrodes annulaires portées à des potentiels croissants définissant un champ électrique homogène s'opposant à la progression des ions. En d'autres termes, les ions les plus rapides passent plus de temps dans le réflectron en y pénétrant bien plus profondément que les plus lents et rattrapent, par la suite, les ions de plus faible énergie cinétique au cours du temps de vol secondaire. Ainsi, en ajustant les tensions appliquées au réflectron, tous les ions de même rapport m/z arriveront au détecteur dans un intervalle de temps Δt plus court, d'où une meilleure résolution obtenue. On peut distinguer les réflectrons à une étape (en forme de V) ou à deux étapes (en forme de W).

Un des avantages des réflectrons est de pouvoir détecter également les neutres résultant d'une dissociation dans la région de vol primaire (ions métastables). En effet, si le détecteur du TOF linéaire opère en même temps que celui du réflectron (Fig.II.19), ce premier peut alors seulement détecter les neutres (Neubauer et al., 1995). On considère ce type d'instrument comme des spectromètres de masse « *pseudo-tandem* ».

L'avantage principal des réflectrons en terme d'analyse de particules en temps réel est l'accès à des spectres de masses à plus haute résolution. A titre d'exemple, la figure II.20 présente une comparaison des quatre versions de l'AMS Aerodyne (DeCarlo et al., 2006). Un spectromètre de masse équipé d'un réflectron en V ou en W est alors capable de distinguer les

ions $C_3H_7^+$ et $C_2H_3O^+$ ayant des masses respectives $m/z = 43,0551$ et $43,0184$ (Drewnick et al., 2005).

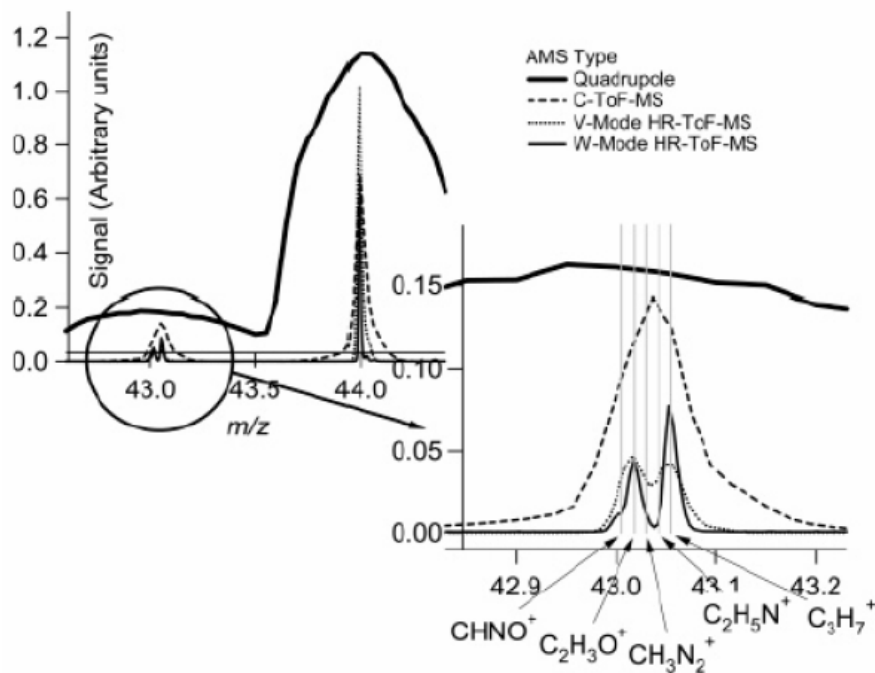


Figure II.20 : Comparaison des résolutions de quatre versions de l'AMS Aerodyne (d'après DeCarlo et al., 2006).

Une autre possibilité de compenser la distribution en énergie cinétique initiale est de procéder à l'extraction des ions de la source par impulsions retardées.

→ *L'extraction des ions par impulsions retardées :*

Considérons deux ions de même charge et de même masse à une même position initiale dans la source avec une même énergie cinétique initiale mais en direction opposée le long de l'axe du spectromètre de masse. L'ion qui possède une vitesse opposée à la direction du détecteur nécessite un « temps de retour » par rapport à l'autre ion afin d'atteindre le détecteur (Wiley et McLaren, 1955). La distribution temporelle du pic de masse correspondant dépendra de ce temps de retour. Pour une vitesse v , le temps de retour δt_v est donné par

$$\delta t_v = t(x, -v) - t(x, v) = \frac{2mv}{qE_s} = \frac{2\sqrt{2mU_{0,x}}}{qE_s} \quad (\text{II.17})$$

avec $U_{0,x}$ l'énergie initiale de l'ion dans l'axe du tube de vol. Ainsi, plus la distribution des vitesses est large, plus δt_v est grand et plus la résolution en masse sera faible.

La première solution afin de diminuer δt est d'appliquer un fort champ d'extraction E_s . Une deuxième solution est d'appliquer ce champ par impulsion et après un court délai τ suivant l'impulsion du laser d'ionisation. Cela a pour effet de réduire la distribution en énergie cinétique des ions de même rapport m/z quittant la source.

Afin d'illustrer ce processus, considérons deux ions partant d'une même position mais possédant des énergies cinétiques de même signe mais de normes différentes (Fig.II.21).

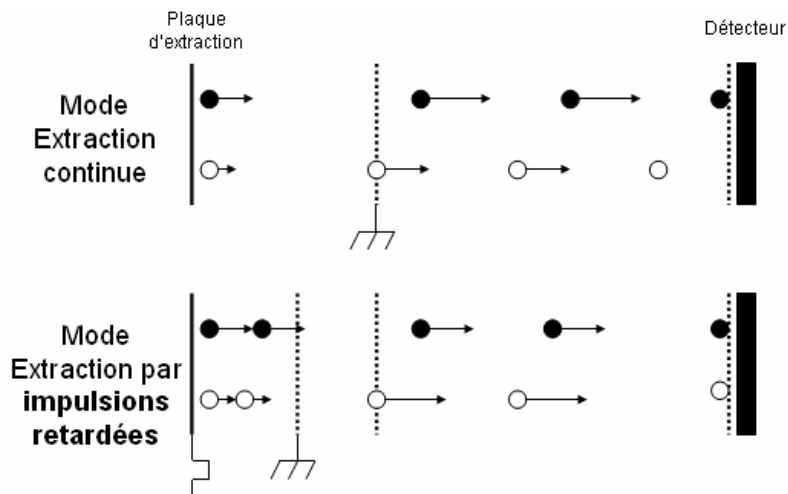


Figure II.21 : Comparaison de l'extraction continue et pulsée des ions (d'après Hoffmann et Stroobant, 2002).

Dans le cas de l'extraction continue, deux ions de même masse mais possédant deux énergies cinétiques différentes atteindront le détecteur à deux temps différents puisque l'énergie cinétique acquise après extraction dépend de l'énergie cinétique initiale des ions. Les ions ayant une énergie cinétique initiale plus élevée arriveront en premier au détecteur.

En appliquant le temps τ (extraction par impulsion retardée), les ions vont se mouvoir en fonction de leur énergie cinétique avant leur extraction et leur accélération.

Ainsi, l'ion qui possède une énergie cinétique initiale plus faible (ion blanc, Fig.II.21) va acquérir, après accélération et extraction, une énergie cinétique plus forte que l'ion noir (Fig.II.21) étant donné qu'il sera soumis plus longtemps au champ d'extraction (puisque sa vitesse est plus faible). Ces deux ions arriveront alors simultanément au détecteur. Une telle amélioration de la résolution est obtenue sans dégrader la sensibilité du spectromètre de masse.

II.5.3.3 Correction de la distribution temporelle σ_{t0} des ions : durée de l'impulsion d'ionisation

Si le champ d'extraction est continu, alors la durée de l'impulsion laser est source d'élargissement temporel des pics. Considérons deux ions identiques, de même vitesse initiale et accélérés à partir de la même position, l'un créé au début d'une impulsion et l'autre à la fin après un temps τ_L . La différence en temps de vol entre ces deux ions est simplement $\delta t_L(m) = \tau_L$ et est indépendante de la masse m des ions considérés. De courtes impulsions laser sont donc nécessaires afin d'accéder à une haute résolution.

Cependant, cet effet disparaît si la tension d'extraction V_a est appliquée par impulsion sans délai τ avec l'ionisation. A ce moment, le facteur limitant pour la résolution est le temps de montée τ_{V_a} de V_a (Woo Jung et al., 1991).

Ainsi, ce paragraphe nous a permis de comprendre le fonctionnement des principaux analyseurs de masse utilisés dans les SMA et de présenter les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Dans le cas de l'utilisation d'un TOF-MS, il est apparu que l'extraction des ions par « paquets successifs » est bien adaptée aux sources d'ionisation par impulsions comme les lasers (Boesl et al., 1994 ; Mamyrin, 1994). C'est pourquoi les analyseurs à temps de vol ont été intégrés par une majorité de SMA. Il est également possible de détecter des ions de polarités différentes en utilisant un TOF-MS bipolaire au sein d'un SMA (Hinz et al., 1996 ; Silva et Prather, 2000). Les spectres de masse obtenus en mode positif et négatif permettent alors d'accéder à une représentation plus complète de la composition chimique de particules (Gard et al., 1997). Il est important de préciser une nouvelle fois que seuls les instruments pourvus d'un TOF permettent d'obtenir des spectres de masse de particules individuelles en temps réel.

En considération de l'ensemble des aspects techniques décrits précédemment, le prochain paragraphe a pour but de présenter des applications importantes de différents SMA aussi bien sur le terrain que dans le cadre d'études en laboratoire.

II.6 L'analyse des aérosols atmosphériques par SMA

Depuis leurs développements et de par leurs différentes configurations, les champs d'application des SMA se sont élargis au cours des dix dernières années et s'étendent des études de laboratoire jusqu'aux études de terrain. Le traitement du très grand nombre de données obtenues dans le cadre de ces études reste un souci majeur et dépend des informations désirées. Trois différentes approches de traitement de spectres de masse sont décrites dans la littérature : la première correspond à l'interprétation manuelle de chaque spectre de masse (Noble et Prather, 1996) et nécessite beaucoup de temps. La deuxième consiste à suivre l'intensité ionique de différents ions d'intérêts majeurs et permet alors de connaître le nombre de particules contenant un composé chimique spécifique (Silva et Prather, 1997 ; Spengler et al., 1998). La troisième et dernière méthode correspond à une méthode statistique de classification : on distingue les méthodes HCA (Hierarchical Cluster Analysis) (Xhoffer et al., 1991, 1992), PCA (Principal Components Analysis) (Linder, 1989 ; Hinz et al., 1996), FCA (Fuzzy Cluster Analysis) (Bondarenko et al., 1996). Plus récemment, l'analyse par l'utilisation d'un réseau neuronal a été utilisé dans le but de trier un grand nombre de spectres de masses dans des classes définies par une composition chimique spécifique (Phares et al., 2001).

II.6.1 Les études de terrain

Concernant les mesures de terrain, de nombreux SMA ont été utilisés afin d'étudier les aérosols urbains (Noble et Prather, 1996 ; Hinz et al., 1999 ; Allen et al., 2000), les aérosols continentaux (Murphy et Thomson, 1997c), les aérosols stratosphériques (Murphy et al., 1998a) et les aérosols marins (Gard et al., 1998 ; Middlebrook et al., 1998 ; Zorn et al., 2008). Outre l'AMS Aerodyne, toutes ces études ont été réalisées grâce à des SMA fonctionnant en mode LDI. Le mode L2DI n'a jamais fait l'objet de mesures de terrain.

- D'autres études ont permis l'étude des fractions organiques et inorganiques **des aérosols urbains** par SMA. Ainsi, c'est en 1999 à Atlanta, que quatre SMA ont été utilisés simultanément sur le terrain (Middlebrook et al., 2003). Les instruments en question étaient le PALMS (Lee et al., 2002), l'ATOFMS commercial de TSI (Gard et al., 1997), le RSMS-II (Phares et al., 2003) et l'AMS commercial d'Aerodyne (Jimenez et al., 2003). Ces instruments, qui diffèrent de part leurs techniques d'ionisation (LDI pour PALMS, ATOFMS et RSMS, vaporisation thermique et ionisation par impact électronique pour l'AMS), ont démontré la complémentarité de ces techniques. Les résultats obtenus par l'instrument

PALMS ont permis de conclure que les particules analysées étaient constituées d'un mélange interne organique/sulfate ainsi que d'autres composés tels que les nitrates, l'ammonium, des halogènes, des métaux, de la suie, et des aluminosilicates (Lee et al., 2002). L'intérêt de ces mesures porte sur le fait que ce mélange interne absorbe jusqu'à trois fois plus le rayonnement solaire que les composés organiques et les sulfates présents en phase particulaire distincte (Bond et al., 2006 ; Chýlek et al., 1995). D'autres études ont été menées, telles qu'à Mexico (Campagne MILAGRO pour *Megacity Initiative : Local and Global Research Observations*). A titre d'exemple, Moffet et al. (2008) ont montré, par l'utilisation de leur instrument possédant une détection optique en configuration C (II.3.2) et fonctionnant en mode LDI (II.4.1), que les aérosols issus de la combustion de biomasse et de procédés industriels contribuent significativement à la pollution particulaire de cette ville.

L'analyse par SMA de la composition chimique des aérosols de combustion issus d'incinérateurs industriels a également fait l'objet d'études par Zimmermann et al. (2000) et constitue l'une des rares analyses en temps réel sur le terrain ayant accédé à une spéciation moléculaire d'hydrocarbures aromatiques polycycliques.

- **Les aérosols continentaux** ont également fait l'objet de campagnes de mesures par SMA (Murphy et al., 2006 ; Gallavardin et al., 2006, 2008). Il a été montré que ces particules sont généralement formées d'aluminosilicates, de calcium et d'oxydes métalliques divers et de nombreux groupes ont tentés de les classer (Reents et al., 1995 ; Silva et al., 2000 ; Owega et al., 2002 ; Lee et al., 2002 ; Sullivan et al., 2007).
- Dans le cadre de l'analyse des **aérosols stratosphériques**, l'instrument PALMS aéroporté de Murphy et al. (1998a), qui intègre une détection optique en configuration A et qui fonctionne en mode LDI a permis de déterminer que le sulfate en est le composant majeur et que les aérosols situés dans la haute troposphère sont composés d'un mélange (interne) de composés organiques et de sulfates.
- Les travaux portant sur **les aérosols marins** ont permis d'étudier l'hygroscopicité de ces particules (Hersey et al., 2008) et de déterminer la forte contribution des sulfates dans leur composition chimique (Zorn et al., 2008). De plus, Middlebrook et al. (1998) ainsi que Murphy et al. (1997b, 1998b) ont montré au Cape Grim (Australie), grâce à l'instrument PALMS, que les particules analysées (de tailles supérieures à 160 nm) présentent un mélange interne de sulfate et de NaCl. Des particules ayant un mélange interne de composés organiques et de NaCl ont également été analysées.

II.6.1.1 Etudes de terrain avec l'AMS Aerodyne

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'AMS Aerodyne est commercialisé selon quatre versions et ces dernières peuvent opérer selon deux modes : L'analyse sans distinction de taille ou *bulk analysis mode* qui permet d'accéder à la composition chimique totale, et l'analyse avec distinction en taille ou *time-of-flight mode*. Cet instrument a permis de classifier la fraction *Hydrocarbon-like Organic Aerosol* (HOA) et la fraction *Oxygenated Organic Aerosol* (OOA) (Zhang et al., 2005b) de type I ou II (Lanz et al., 2007) à partir de l'analyse d'aérosol prélevés sur le terrain.

Ainsi, les HOA sont associés à des émissions primaires et en l'occurrence aux processus de combustion véhiculaire (Zhang et al., 2005b) tandis que les OOA sont associés aux aérosols organiques secondaires (Lanz et al., 2007). Les OOA de type I et II représentent respectivement 40 à 50 % et 20 % en masse de la fraction organique. Ces deux types correspondent respectivement à la fraction oxydée la plus vieille (type I) et qui présente donc une faible volatilité et un spectre de masse similaire aux acides fulviques, et à la fraction la moins oxydée (type II) et qui présente donc une volatilité plus forte (Lanz et al., 2007). Ainsi, le pic de masse situé à $m/z = 44$ (CO_2^+) représente majoritairement les OOA et le pic à $m/z = 57$ (C_4H_9^+) représente les HOA (Alfarra et al., 2004 ; Allan et al., 2003) (Fig.II.22).

Il faut noter que la masse $m/z = 43$ (C_3H_7^+) peut être attribuée aux HOA et aux OOA. Cependant, cette masse tend à être plus influencée par les OOA et plus spécifiquement les OOA de type II ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$) (McLafferty et Turecek, 1993).

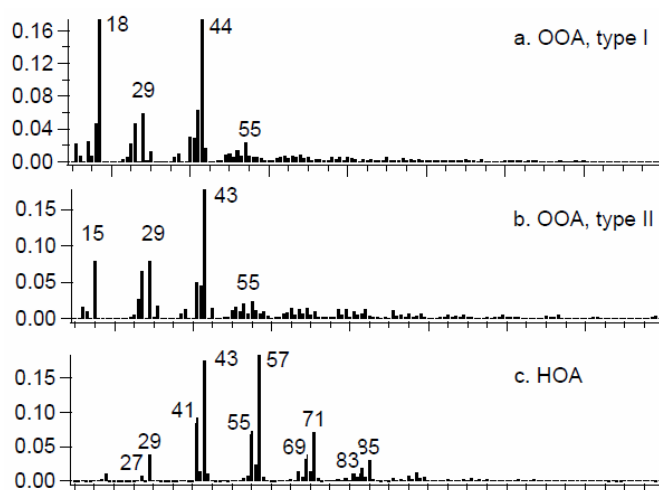


Figure II.22 : Spectres de masse obtenus par l'AMS Aerodyne (d'après Lanz et al., 2007).

L'AMS Aerodyne fut également utilisé lors de campagnes de terrain telles que MINOS (*Mediterranean Intensive Oxidant Study*) en août 2001 en Crête (Lelieveld et al., 2002 ; Schneider et al., 2004) et HAZE (*Hohenpeissenberg Aerosol Characterization Experiment*) en mai 2002 dans les Alpes allemandes (Hock et al., 2008).

L'AMS fut également utilisé dans le cadre d'études aéroportées (Capes et al., 2008 ; Bahreini et al., 2003 ; Williams et al., 2005 ; Kleinman et al., 2007). Les premières mesures aéroportées avec cet instrument ont été menées dans la tropopause en mai 2003 dans le cadre du projet PAZI (*Particles From Aircraft : Impact on Cirrus Clouds and Climate*) (Kärcher et al., 2003). D'autres études avec l'AMS Aerodyne concernent la caractérisation des émissions véhiculaires Diesel en temps réel (Canagaratna et al., 2004) et les émissions particulaires induites par l'activité bovine (Sorooshian et al., 2008).

II.6.1.2 Etudes de terrain avec l'ATOFMS TSI

L'ATOFMS de TSI a également été impliqué au cours d'études de terrain sachant que l'AMS Aerodyne est bien plus répandu dans la communauté internationale. Sa première application sur le terrain fut l'observation de la réaction hétérogène $NaCl + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCl$ en temps réel (Gard et al., 1998). Plus tard, son application dans une étude de caractérisation de la phase particulaire à Athènes (Grèce) en 2003 a permis de distinguer les aérosols continentaux des particules organiques oxygénées (Dall'Osto et al., 2006). L'ATOFMS TSI fut utilisé pour la détection de bactéries et de virus dans l'air (Czerwieniec et al., 2005a,b ; Fergenson et al., 2004, Russell et al., 2004, 2005 ; Srivastava et al., 2005, Steele et al., 2003, 2005 ; Tobias et al., 2005), l'analyse de particules en milieu urbain et rural (Beddows et al., 2004, Dall'Osto et al., 2004), l'analyse des émissions véhiculaires Diesel (Okada et al., 2003), la spéciation du mercure particulaire (Gross et al., 2003) et l'analyse de la composition particulaire de la fumée de cigarette (Dall'Osto et al., 2005, Yadav et al., 2004).

II.6.2 Les études de laboratoire

II.6.2.1 L'analyse de la fraction inorganique

Si l'analyse par SMA de la fraction inorganique sur le terrain a fait l'objet de nombreux travaux, son étude en laboratoire et plus spécifiquement en chambre de simulation n'a pas été un sujet d'attraction principale au cours des dernières années (Gallavardin et al., 2006). Les principales études ont porté sur le rôle des aérosols inorganiques en tant que CCN dans la chambre de simulation AIDA à Karlsruhe (Allemagne) (Möhler et al., 2006 ; Gallavardin et

al., 2008). D'autres études portant sur l'activation de ces noyaux de condensation ont été menées afin de comprendre la formation des cirrus (Abbatt et al., 2006).

L'AMS Aerodyne a également été impliqué dans de telles études afin de comprendre le rôle de particules d'acide adipique en tant que CCN (Hings et al., 2008). De plus, l'ATOFMS de TSI fut utilisé pour étudier les propriétés hygroscopiques des particules (Dutcher et al., 2003).

Buzorius et al. (2002) ont présenté un système expérimental permettant de déterminer simultanément la taille, l'hygroscopicité et la composition de particules de nitrate d'ammonium pures et enrobées de polystyrene latex (PSL) en couplant un analyseur à mobilité différentielle en tandem à leur SMA. D'autres études d'aérosols inorganiques ont été effectuées par atomisation de solutions. Ainsi, Reents et al. (1995) ont étudié des particules de CsNO_3 , RbNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CsCl , RbCl , NaCl , KCl et de talc et Carson et al. (1997b) des particules de NaCl , KCl et NH_4NO_3

II.6.2.2 L'analyse de la fraction organique

Cependant l'étude de la fraction organique par SMA au laboratoire a fait l'objet de travaux plus nombreux. Ainsi, Morrical et al. (1998) et Hunt et al. (2002) ont étudié des particules d'acide 2,4-dihydroxybenzoïque (DHB) produites par nébulisation. Les travaux menés par Bente et al. (2006) ont portés sur l'étude des HAP en phase particulaire par LDI, par thermodésorption et L2DI montrant le grand potentiel de la technique REMPI - L2DI pour la détection de composés aromatiques dans les suies.

Grieshop et al. (2008) ont étudié la photooxydation des aérosols organiques issus de la combustion de biomasse au sein d'une chambre de simulation. Cette dernière étude a permis, entre autre, de détecter la formation de nouveaux composés organiques particulaires malgré la forte contribution de particules primaires.

Mais la puissance de ces instruments s'est considérablement développée pour l'analyse des AOS en temps réel en chambre de simulation multiphasique dans le but d'accéder à la composition chimique très complexes de ces particules et par conséquent d'en comprendre les mécanismes de formation et de vieillissement.

Des études menées en chambre de simulation avec l'AMS Aerodyne ont permis de détecter la présence de OOA lors de l'oxydation de COVA et de COVB (Bahreini et al., 2005) et de composés ayant de hautes masses moléculaires (Alfarra et al., 2006 ; Liggio et al., 2005). La formation d'AOS issus de la photooxydation d'émissions véhiculaires Diesel gazeuses a

également été étudiée (Weitkamp et al., 2007 ; Sage et al., 2008). Moins de travaux impliquant l'ATOFMS TSI ont été effectués pour l'analyse des AOS en chambre de simulation et pour la détection d'oligomères (Gross et al., 2006).

D'autres instruments basés sur le principe de thermodésorption et d'ionisation continue ont permis la détection et la quantification des composés de dégradation présents en phase particulaire (Tobias et al., 1999 ; Tobias et al., 2000 ; Tobias et Ziemann, 2000). Cependant aucune information en taille n'a été obtenue ici à l'instar des travaux effectués par Heaton et al. (2007). L'objectif de ces travaux était l'étude de l'ozonolyse de monoterpènes par SMA dans un réacteur à écoulement afin d'accéder à la composition élémentaire et moléculaire de ces particules. Ils ont été menés avec l'instrument PIAMS au sein duquel les particules sont respectivement vaporisées puis ionisées par deux impulsions laser IR et UV après avoir été collectées sur une sonde froide.

Les AOS issus de l'ozonolyse d'amines aliphatiques primaires ont également fait l'objet d'une étude par SMA (Zahardis et al., 2008).

Mais, seulement quelques travaux ont permis d'accéder à la spéciation organique moléculaire d'AOS individuel liée à la taille des particules analysées en mode LDI (Wang et al., 2006e ; Gross et al., 2006 ; Narukawa et al., 2007 ; Huang et al., 2007).

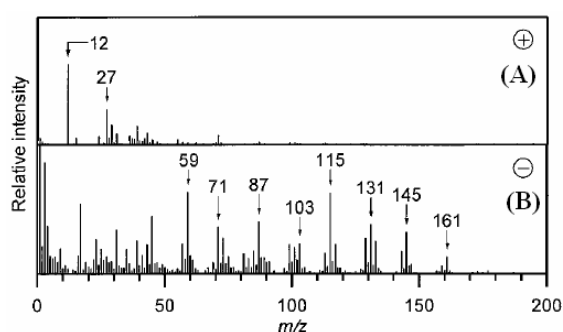


Figure II.23 : Spectres de masse de particules individuelles d'AOS obtenus par ozonolyse du cyclohexène, (A) Spectre de masse positif, (B) Spectre de masse négatif (Narukawa et al., 2007)

Tableau II.6 : Pics de masses principaux présents sur le spectre de masse négatif (Fig.II.23) (Narukawa et al., 2007)

<i>m/z</i>	Mass	Compound ^a	Structure ^a
57	58	— ^b	— ^b
59	60	— ^b	— ^b
71	72	Butanal	<chem>CCCC=O</chem>
73	74	Propanoic acid	<chem>CCC(=O)O</chem>
81	82	— ^b	— ^b
85	86	1,4-Butanedial	<chem>O=CCCCC=O</chem>
87	88	Butanoic acid	<chem>CCCC(=O)O</chem>
89	90	Oxalic acid	<chem>HOOC-COOH</chem>
99	100	1,5-Pentanedial	<chem>O=C(CCCC)C=O</chem>
101	102	4-Oxo-butanoic acid	<chem>O=C(CCC(=O)O)C=O</chem>
103	104	Malonic acid	<chem>HOOC-CO-COOH</chem>
113	114	1,6-Hexanedial	<chem>O=C(CCCCC)C=O</chem>
115	116	5-Oxo-pentanoic acid	<chem>O=C(CCCC(=O)O)C=O</chem>
117	118	Succinic acid	<chem>HOOC-CH2-COOH</chem>
129	130	6-Oxo-hexanoic acid	<chem>O=C(CCCCC(=O)O)C=O</chem>
131	132	Glutaric acid	<chem>HOOC-CH2-CH2-COOH</chem>
133	134	Hydroxy succinic acid	<chem>HOOC-CH(OH)-COOH</chem>
143	144	Dioxo-hexanoic acid	<chem>O=C(CCCC(=O)O)C=O</chem>
145	146	Adipic acid	<chem>HOOC-(CH2)4-COOH</chem>
147	148	Hydroxy glutaric acid	<chem>HOOC-CH(OH)-CH2-COOH</chem>
159	160	Oxo-adipic acid	<chem>HOOC-CH2-CH2-C(=O)-COOH</chem>
161	162	Hydroxy adipic acid	<chem>HOOC-CH(OH)-(CH2)3-COOH</chem>

Ainsi, Narukawa et al. (2007) ont étudié l'ozonolyse du cyclohexène en chambre de simulation atmosphérique par le biais de leur SMA basé sur le mode LDI (Fig.II.23A,B et Tab.II.6). Il apparaît aux figures II.23A et B que le spectre de masse négatif présente le plus de fragments. A titre d'exemple, les acides adipique, glutarique et 5-oxo-pentanoïque situés aux masses $m/z = 145, 131, 115$ ont été déterminés comme étant des produits de dégradation majeurs présents en phase particulaire lors de précédentes études (Hatakeyama et al., 1985 ; Kalberer et al., 2000). Ils ont ainsi montré que leur instrument permet d'étudier la formation et l'évolution de telles particules en accédant à leurs compositions chimiques.

Cependant aucune étude de spéciation organique moléculaire d'AOS par SMA en mode L2DI n'a encore été publiée à ce jour.

II.7 Conclusion et enjeu d'un nouveau développement

Ainsi, les chapitres précédents ont permis de comprendre que plusieurs centaines de composés sont impliqués dans la composition de la fraction organique de l'aérosol ambiant. Une fraction importante de ces composés est polyfonctionnelle. Ces composés, souvent présents en faibles concentrations, ont des propriétés physico-chimiques variées, contiennent des hétéroatomes, ou un nombre élevé d'isomères concernant les molécules de haut poids moléculaire. Tout cela rend difficile l'analyse de cette fraction. C'est pourquoi différentes stratégies ont été adoptées pour son analyse :

→ **La spéciation EC/OC**, principalement obtenue par l'utilisation d'analyseurs thermiques ainsi que par l'AMS Aérodyne, permet d'accéder à une analyse globale de la fraction organique. Ces analyses se restreignent donc à l'échelle de familles de composés.

→ **La spéciation moléculaire** est obtenue par l'utilisation de méthodes *off-line*, telles que les techniques chromatographiques, ou *on-line*, tels que les SMA.

→ Et enfin, **les analyses fonctionnelles**, par IRTF ou RMN par exemple, se situent à l'interface entre spéciation moléculaire et analyse globale.

Les informations obtenues par les techniques globales semblent insuffisantes si l'objectif est d'étudier les mécanismes réactionnels de vieillissement de l'aérosol, et plus spécifiquement de l'AOS, ainsi que la réactivité des aérosols organiques.

Mais l'investigation de la composition chimique de la fraction organique de l'aérosol à l'échelle moléculaire induit inévitablement une sélection d'une classe de composés et donc à une perte d'information sur la totalité de l'échantillon (Fig.II.24). Les études actuelles, majoritairement effectuées par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse, ont permis d'accéder à l'identification moléculaire de 30 % de la composition chimique de la fraction organique (Schauer et al., 1996, 2002). Les 70 % restants sont constitués de composés difficiles à extraire par les techniques d'extraction classique et sont nommés UCM pour *Unresolved Complex Mixture* (Rogge et al., 1998).

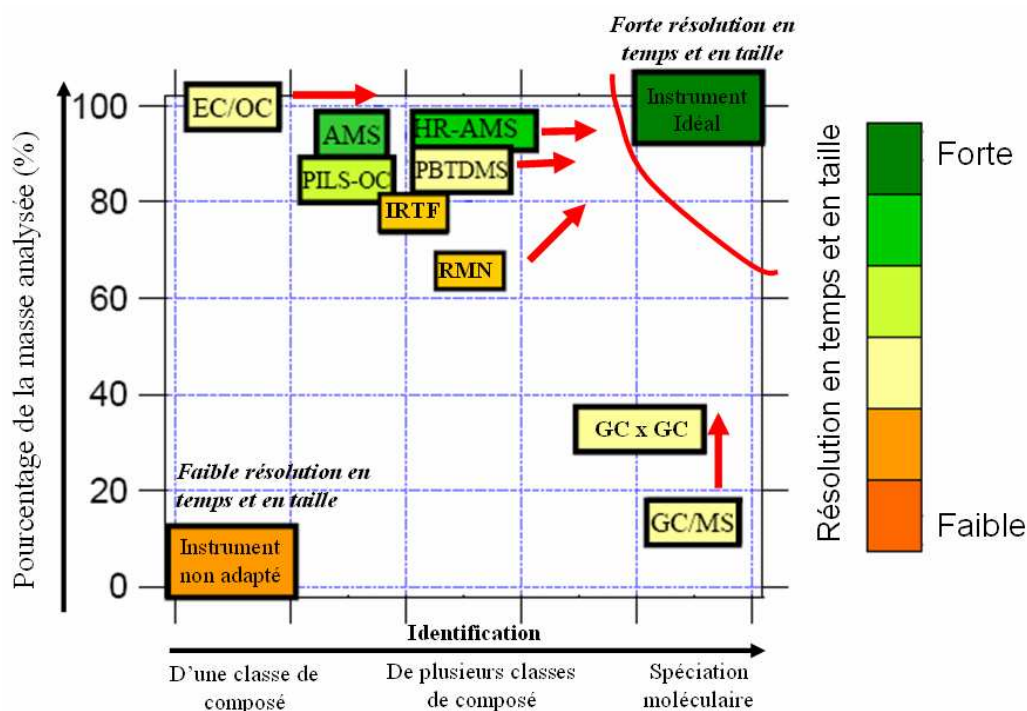


Figure II.24 : Intérêt des méthodes de mesure de la composition de l'aérosol : EC/OC=Carbone Elementaire/Carbone Organique ; AMS= Spectromètre de Masse à Aérosols ; PILS-OC=Particle-Into-Liquid-Sampler for Organic Carbon ; HR-AMS=High Resolution Aerosol Mass Spectrometer ; PBTDMs=Particle Beam Thermal Desorption Mass Spectrometer (d'après Jimenez, 2004).

Ainsi, l'aérosol organique est donc une matrice complexe dont la composition reste aujourd'hui mal connue et cette complexité ne permet pas encore de comprendre tous les phénomènes y étant associés tels que les impacts décrits au paragraphe I.1.3.

Etant donné que les AOS représentent une composante importante de l'aérosol atmosphérique et plus spécifiquement de la MOP, une meilleure connaissance de la MOP passe par une meilleure compréhension de la composition chimique et du cycle de vie des AOS. Pour ce faire, de nombreuses expériences au laboratoire en chambre de simulation ont été effectuées afin de comprendre les mécanismes de formation et de vieillissement de ces particules secondaires à partir de précurseurs biogéniques. Mais bien moins d'études ont été menées à partir de précurseurs anthropiques tels que les composés aromatiques, sachant que la production d'AOSA est sous estimée par la majorité des modèles (Volkamer et al., 2006), et que les processus d'oxydation de ces composés restent encore mal compris à ce jour.

Les techniques off-line permettent principalement d'accéder à une spéciation chimique très détaillée mais avec une résolution temporelle assez faible. L'accès aux mécanismes de formation de ces aérosols ainsi qu'aux cinétiques associées reste donc limité.

C'est ici que les techniques on-line prennent toute leur importance. En effet, ces techniques permettent d'accéder à la composition chimique de particules en temps réel et sont alors susceptibles de pouvoir accéder à la spéciation moléculaire de l'AOS avec une résolution temporelle bien plus élevée que les techniques off-line et donc de fournir des informations complémentaires quant aux mécanismes impliqués dans la formation de telles particules.

Lors de la mise en place de ce projet de thèse, aucun travail portant sur l'analyse d'AOS par SMA basé sur le principe d'analyse particule par particule n'avait été mené dans l'objectif de comprendre ces mécanismes à l'échelle moléculaire. A ce jour, seulement quelques études sont menées dans cet objectif grâce à des SMA en mode LDI. Mais l'interprétation des spectres de masse obtenus apparaît complexe à la vue de la lourde fragmentation causée par ce processus.

Un moyen de s'affranchir de ce problème est de vaporiser et de ioniser en deux étapes les particules et correspond au mode L2DI. A ce jour, aucune étude de formation et de vieillissement d'AOS n'a été menée à l'aide d'un instrument en mode L2DI afin d'accéder à une spéciation moléculaire en fonction de la taille des particules analysées.

Dans ce contexte, il nous est donc apparu indispensable de mettre au point un nouvel instrument basé sur le mode L2DI. Cependant, les modes LDI et thermodésorption ont également été choisis afin d'accéder à des analyses complémentaires. C'est pourquoi, l'enjeu de ce nouveau développement est de réaliser un spectromètre de masse appliqué à l'analyse des AOS produits en chambre de simulation et basé sur ces trois modes de fonctionnement. Ce SMA, nommé SPLAM pour « *Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry* », permettra alors d'accéder, en temps réel, à l'analyse des AOS *à l'échelle moléculaire* en fonction de la taille des particules analysées, par la confrontation des résultats obtenus dans ces trois modes d'utilisation.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'insèrent dans le cadre de ce développement innovant. Les étapes du fonctionnement de ce nouvel instrument unique en France, et développées dans cet objectif, sont (1) l'introduction des particules par un système de lentilles aérodynamiques, (2) la détection optique à deux laser, (3) les modes LDI et thermodésorption, (4) et l'analyse par TOF-MS. La partie III de ce manuscrit va alors permettre de comprendre les choix techniques établis et d'en détailler les caractéristiques. La calibration des différentes étapes de fonctionnement ainsi que les premières applications de l'instrument feront également l'objet d'une présentation et de discussions.

Partie III – Résultats et Discussions

Partie III – Résultats et Discussions

III.1 Etude préliminaire de l'ionisation dissociative de composés gazeux d'intérêt atmosphérique

Le but final de l'instrument SPLAM étant d'accéder à l'analyse d'AOSA par spectrométrie de masse à photoionisation laser et plus spécifiquement par un processus de vaporisation découplée de l'ionisation, il paraît important de connaître les propriétés photophysiques dans l'UV et l'UV lointain (VUV) des molécules d'intérêts majeurs dans le cadre de ces études. C'est pourquoi nous avons décidé de mener une étude préliminaire de l'ionisation dissociative de composés chimiques précurseurs d'AOS et des composés de dégradation majeurs présents en phase particulaire afin d'appréhender quels types de fragments peuvent être présents sur les spectres de masse de particules obtenus par spectrométrie de masse à photoionisation. Les composés chimiques considérés correspondent à trois précurseurs anthropiques d'AOS (methylstyrene, o-xylène et indène) ainsi qu'à cinq composés majeurs de dégradation de ces précurseurs présents en phase particulaire (Fig.III.1) sachant que les composés de dégradation majeurs du methylstyrene et de l'o-xylène sont communs et que l'acide phthalique est un composé de dégradation majeur de ces trois précurseurs.

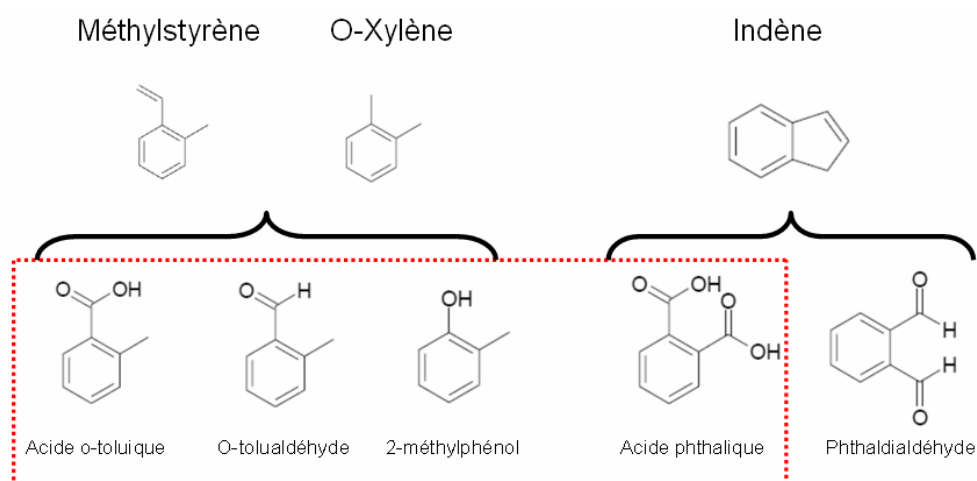


Figure III.1 : Composés dédiés à l'étude de l'ionisation dissociative au synchrotron BESSY II. Le methylstyrene, l'o-xylène et l'indène sont des précurseurs anthropiques d'AOSA. Les composés présentés en dessous correspondent aux produits de dégradations majeurs de ces précurseurs présents en phase particulaire.

III.1.1 Méthodologie

III.1.1.1 Montage expérimental

Les énergies d'ionisation (IE) ainsi que les énergies d'apparition de photofragments majeurs (AE) de ces composés ont été déterminés. Pour ce faire, nous avons utilisé le rayonnement synchrotron (RS) comme source d'ionisation. Le synchrotron est un accélérateur d'électrons qui produit la lumière blanche allant de l'infra rouge jusqu'au domaine des rayons X. Un canon injecte les électrons dans un accélérateur linéaire. Ces électrons entrent dans un petit anneau appelé « booster » où leur énergie augmente considérablement. Des paquets d'électrons sont ensuite stockés dans un anneau dit de stockage. Cet anneau peut parfois atteindre plusieurs centaines de mètre de circonférence et est constitué d'une trentaine de segments linéaires et courbés. Les segments courbés sont constitués par des aimants dipolaires. Au moment où les électrons tournent au sein de leur champ magnétique, ils émettent le rayonnement synchrotron.

Dans les synchrotrons de troisième génération, à l'instar de BESSY II (Allemagne) ou de Soleil (France), on utilise également des dispositifs appelés « onduleurs ». Deux mâchoires formées de petits aimants juxtaposés obligent les paquets d'électrons à onduler. A chaque ondulation, il y a émission de lumière synchrotron. Le faisceau résultant est plus intense que dans le cas des aimants dipolaires. Tout autour de l'anneau de stockage, le rayonnement synchrotron est recueilli en plusieurs lignes de lumière. Chaque ligne est équipée d'une optique adaptée à un domaine de longueur d'onde donné.

Pour mener nos études nous avons utilisé le rayonnement issu d'une ligne VUV (dipôle) de l'anneau de stockage d'électrons BESSY II à Berlin. La figure III.2 présente un schéma du montage expérimental utilisé. Le rayonnement synchrotron est introduit dans un monochromateur à incidence normale (NIM) de 3 mètres. Ce dernier est équipé d'un réseau en aluminium possédant 600 lignes par millimètre et protégé par une couche de MgF₂. La dispersion linéaire de ce réseau est de 5,55 Å.mm⁻¹. Pour nos études, nous avons réglé l'ouverture de la fente d'entrée et de sortie à respectivement 50 et 250 μm.

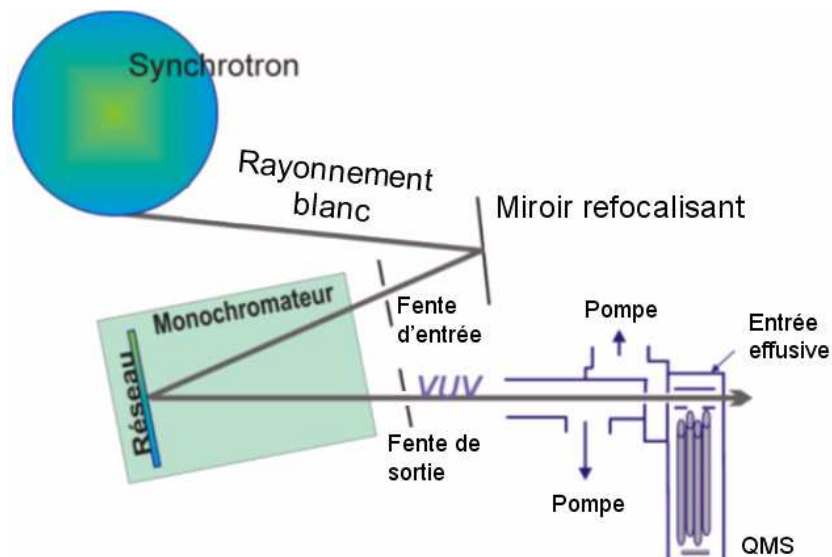


Figure III.2 : Montage expérimental pour l'étude de la photoionisation dissociative de composés en phase gazeuse au synchrotron BESSY II (Berlin).

L'ouverture effective est donc de $\sqrt{50^2 + 250^2} = 255 \mu\text{m}$. Par conséquent, la résolution spectrale est de $5,5 \text{ \AA} \cdot \text{mm}^{-1} \times 255 \cdot 10^{-3} \text{ mm} = 1,4 \text{ \AA}$ au cours de l'ensemble des expériences menées, soit environ 12 meV à 10 eV.

Le rayonnement VUV est ensuite focalisé au sein de la région d'ionisation d'un spectromètre de masse quadrupolaire (QMS, Leybold Q200) (Fig.III.2, Fig.III.3) au sein de laquelle les composés chimiques sélectionnés sont introduits en phase gazeuse grâce à une vanne micrométrique.

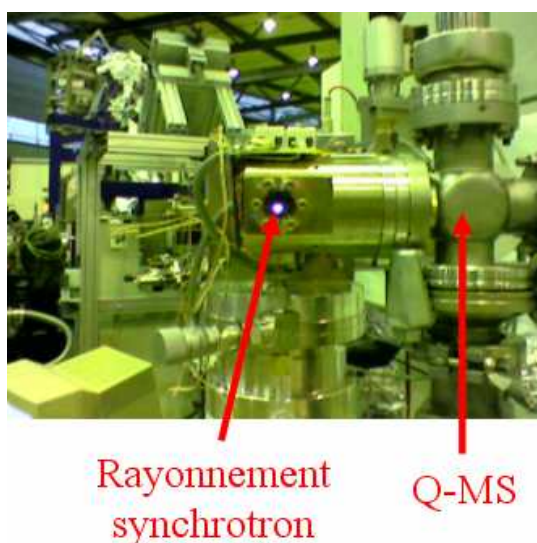


Figure III.3 : Photo du spectromètre de masse quadrupolaire (QMS) et du rayonnement synchrotron (RS) à l'ordre zéro du monochromateur.

Lors de ces expériences, effectuées entre 7 et 15 eV, des filtres en MgF_2 et LiF ont été utilisés. Ces filtres ont pour rôle de couper les photons ayant des énergies respectives supérieures à 10,8 et 11,8 eV dans le but d'éliminer les radiations de second ordre du réseau du monochromateur et la lumière parasite de haute énergie issue de l'anneau de stockage. D'autres expériences ont été menées sur une ligne équipée d'un onduleur (Ligne U125/2, BESSY II) spectralement plus pure et ne nécessitant donc pas de filtres.

III.1.1.2 Energie d'ionisation et d'apparition de photofragments : discussions théoriques préliminaires

Il est important de différencier « l'énergie d'ionisation verticale » (IE_v) et « l'énergie d'ionisation adiabatique » (IE_{ad}) (Fig.III.4), avec $IE_v > IE_{ad}$. Dans le cas de IE_v (Fig.III.4, en bleu), on considère que les positions des noyaux atomiques de la molécule ne changent pas pendant l'éjection de l'électron (approximation de Born-Oppenheimer).

L'énergie d'ionisation adiabatique (Fig.III.4, en rouge) désigne la différence entre l'énergie correspondant au niveau vibrationnel fondamental de la molécule à l'état électronique fondamental et celle correspondant au niveau vibrationnel fondamental de l'ion à l'état électronique fondamental. Cette transition implique un changement de géométrie de la molécule.

L'énergie d'ionisation verticale est identique à l'énergie d'ionisation adiabatique lorsque les distances interatomiques d'équilibre sont voisines pour la molécule et pour l'ion. On parle alors de transition « ad verticale ».

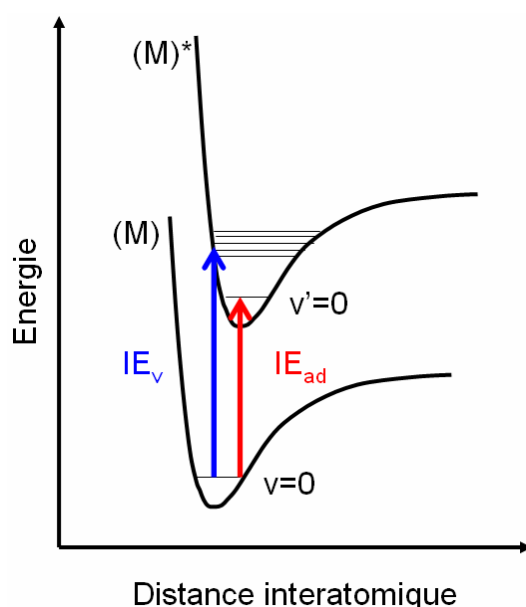
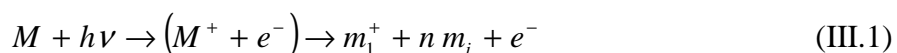


Figure III.4 : Représentation des énergies d'ionisation verticale (en bleu) et adiabatique (en rouge).

Les IE et AE déterminées nous permettent d'obtenir des informations thermochimiques sur le composé considéré. En effet, considérons l'étape d'ionisation suivante :



avec M la molécule considérée, $h\nu$ l'énergie du photon incident, M^+ la molécule ionisée, m_1^+ un fragment cationique, et $n m_i$ les fragments neutres correspondants. Ainsi, nous pouvons écrire que :

$$\begin{aligned} \Delta_f H(M) + AE(m_1^+) &= \Delta_f H^{\text{app}}(m_1^+) + \Sigma[\Delta_f H(m_i)] \\ \text{Soit, } \Delta_f H^{\text{app}}(m_1^+) &= \Delta_f H(M) + AE(m_1^+) - \Sigma[\Delta_f H(m_i)] \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Il est alors possible de calculer l'enthalpie de formation *apparente* $\Delta_f H^{\text{app}}$ d'un fragment m_1^+ à partir de la valeur de $AE(m_1^+)$ déterminée expérimentalement en connaissant les enthalpies de formation de la molécule initiale M et des fragments neutres associés. Ces dernières sont souvent disponibles dans la littérature. Dans le cas contraire, des calculs théoriques quantochimiques peuvent être réalisés. Ces calculs ont été effectués dans le cadre de cette étude avec le programme Gaussian 03 qui a également permis d'accéder à des valeurs théoriques d'IE (Gaie-Levrel et al., 2008).

L'intérêt d'accéder à ces enthalpies est l'identification de la structure chimique du fragment cationique. En effet, plus la valeur obtenue est proche de l'enthalpie de formation d'un cation disponible dans la littérature et ayant une structure spécifique, plus le fragment concerné sera susceptible d'avoir cette structure chimique.

La notion « apparente » est utilisée ici pour tenir compte de deux effets. Normalement, l'énergie thermique de la molécule M, notée E_{th} , doit être additionnée à la valeur de l'AE mesurée (Fig.III.5). Mais nous n'avons apporté aucune correction à nos valeurs en supposant que cette sous estimation peut être partiellement compensée par le décalage cinétique ΔE_{cin} qui est intégré dans la valeur de l'AE mesurée (Fig.III.5) (Chupka, 1959). Cette hypothèse nous permet de considérer nos énergies d'apparition mesurées ($AE_{\text{mesurée}}$) comme étant proches des énergies d'apparition AE_0 de photofragments considérés.

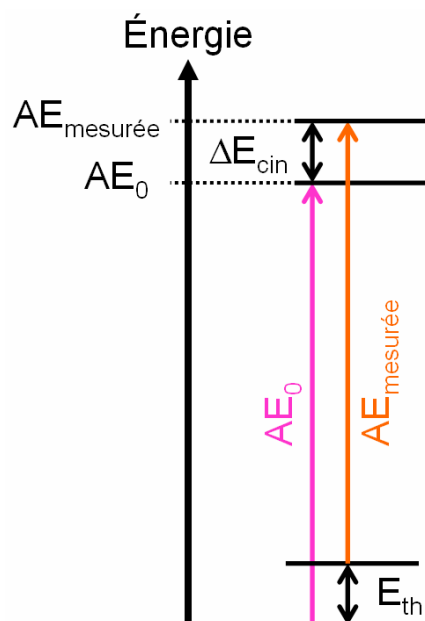


Figure III.5 : Représentation des énergies d'apparition de photofragments réelle et mesurée en fonction de l'énergie thermique de la molécule et du décalage cinétique.

En effet, la constante de vitesse k d'un processus de fragmentation est fonction de l'énergie interne E_{int} de la molécule (Fig.III.6). Selon la théorie du quasi-équilibre (théorie de Rice-Rambersberger- Kassel-Marcus ou *RRKM*) (Baer et Mayer, 1997) on a :

$$k = \frac{\sigma N(E_{\text{int}} - AE_0)}{h \rho_{E_{\text{int}}}} \quad (\text{III.3})$$

avec σ la dégénérescence des chemins réactionnels, $N(E_{\text{int}} - AE_0)$ la somme des états constituant l'état de transition, h la constante de Planck, et $\rho_{E_{\text{int}}}$ la densité d'états de l'ion parent à une énergie E_{int} .

Sachant que le temps de résidence des ions dans la source est très court (de l'ordre de la microseconde), il est nécessaire que la réaction de décomposition ait une constante de vitesse k élevée pour qu'un fragment soit effectivement observé.

Or, k est fonction de E_{int} , et pour $k = 0$, $E_{\text{int}} = AE_0$. Cela sous-entend qu'une réaction de fragmentation a lieu uniquement lorsque $E_{\text{int}} > AE_0$. Ainsi, on nomme « décalage cinétique » la différence d'énergie $\Delta E_{\text{cin}} = AE_{\text{mesurée}} - AE_0$.

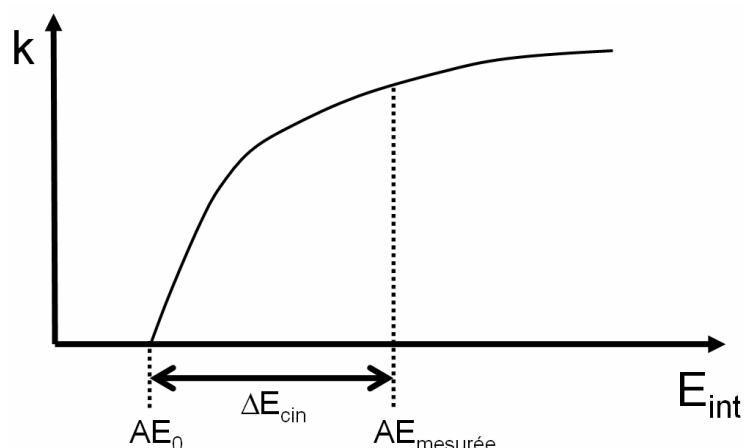


Figure III.6 : Evolution de la constante de vitesse d'un processus de fragmentation en fonction de l'énergie interne de la molécule

Ainsi, au seuil énergétique d'observation d'un fragment ($AE_{\text{mesurée}}$), la constante de vitesse k correspond à une certaine valeur qui dépend du spectromètre de masse utilisé. Dans notre cas, k est de l'ordre de 10^4 s^{-1} (Jochims et al., 1994).

III.1.2 Résultats d'études de l'ionisation dissociative de composés gazeux

Comme nous l'avons précédemment expliqué, nous avons déterminé les IEs de huit composés impliqués dans la formation d'AOSA ainsi que les AE de photofragments majeurs associées. L'ensemble des résultats obtenus est intégré dans l'article Gaie-levrel et al. (2008) ci-joint. Nous ne présenterons ici qu'un extrait de ces résultats qui concerne l'étude des deux composés de dégradation majeurs de l'indène en considération de la première application de SPLAM en mode LDI (III.2.6.3.γ). Ces composés sont le phthaldialdéhyde ($C_8H_6O_2$) et l'acide phthalique ($C_8H_6O_4$).

Avant toute présentation et discussion de ces résultats, il est nécessaire de comprendre la méthode de détermination de ces énergies. La figure III.7 représente l'allure schématique des courbes de rendements photoioniques pour un ion parent (courbe rouge) et un photofragment (courbe noire). Les énergies d'ionisation et d'apparition de photofragments correspondantes aux composés étudiés ont été déterminées au seuil de montée de ces courbes. C'est pourquoi, les énergies d'ionisation déterminées correspondent à IE_{ad} .

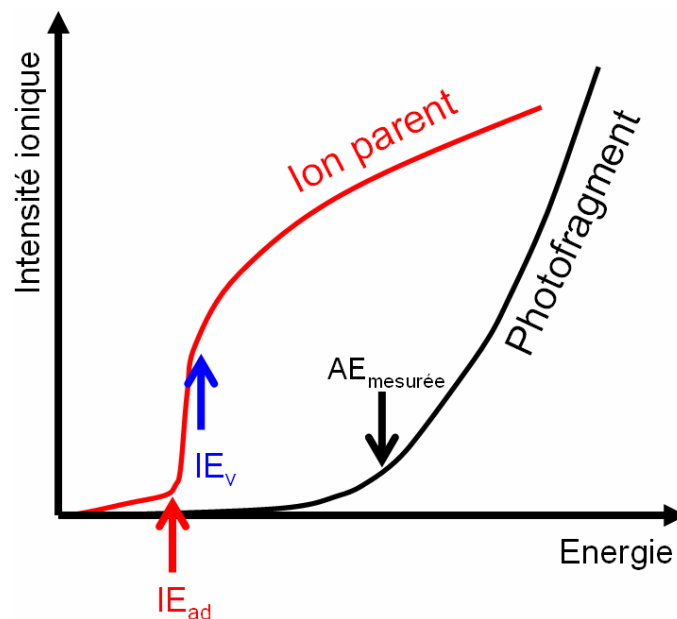


Figure III.7 : Représentation schématique de courbes de rendements photoioniques pour l'ion parent d'une molécule et pour l'un de ces photofragments. Détermination des énergies d'ionisation adiabatique (IE_{ad}) et verticale (IE_v) et de l'énergie d'apparition ($AE_{mesurée}$) du photofragment.

III.1.2.1 Etude du phthaldialdéhyde en phase gazeuse

Lors de cette étude, le spectre de masse à 15 eV présente cinq ions majoritaires à $m/z = 134$, 106, 105, 78, 77 et quatre ions d'intensité plus faibles à $m/z=107$, 79, 76 et 51. Les figures III.8A, B, C et D présentent les courbes de rendement photoionique des ions de masse $m/z = 134$ et 106 mesurée (mesurée avec un filtre LiF). L'énergie d'ionisation de ce composé a été déterminée à $9,21 \pm 0,03$ eV (Fig.III.8A). Les erreurs indiquées ici représentent l'erreur de lecture sur le seuil en considération de la qualité de la courbe (bruit, montée plus ou moins rapide).

Ce calcul a permis d'accéder à l'enthalpie de formation $\Delta_f H(\text{phthaldialdéhyde}^+) = 759,3 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec $\Delta_f H(\text{phthaldialdéhyde}) = -129,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($1\text{eV} = 96,485 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'enthalpie de formation du phthaldialdéhyde n'étant pas disponible dans la littérature, elle fut déterminée théoriquement (Gaie-Levrel et al., 2008).

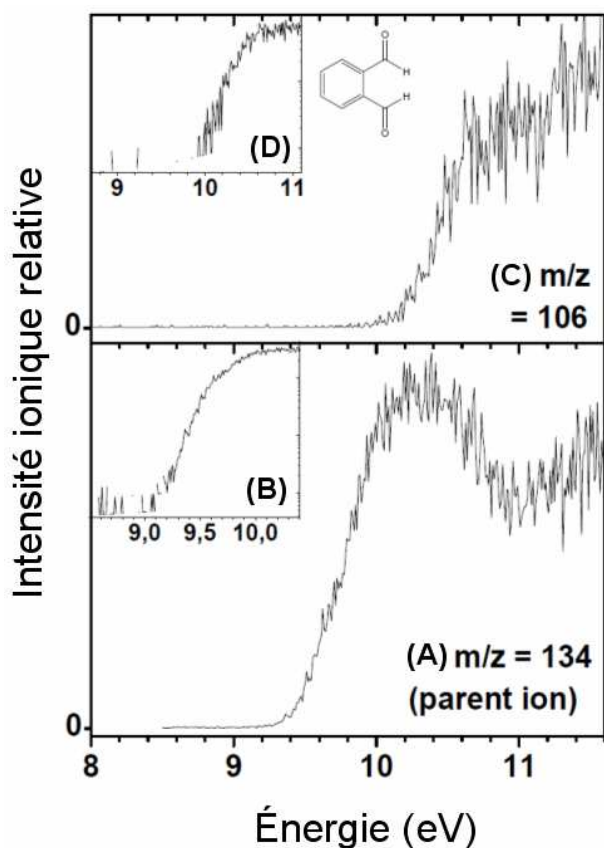


Figure III.8 : Courbe de rendement photoionique du phthalaldéhyde, (A) $m/z = 134$: ion parent. Mesure effectuée avec un filtre LiF, échelle linéaire, (B) graphique (A) en échelle semi-logarithmique, (C), $m/z = 106$. Mesure effectuée avec un filtre LiF, échelle linéaire, (D) graphique (C) en échelle semi-logarithmique.

Quant à l'énergie d'apparition du fragment $m/z = 106$, celle-ci a été déterminée à $9,95 \pm 0,1$ eV ce qui permet d'accéder à $\Delta_f H^{\text{app}}(m/z = 106) = 941,2 \pm 15$ kJ.mol⁻¹. Cette valeur est proche de l'enthalpie de formation du cation cycloheptatrienon⁺ (903 kJ.mol⁻¹, [Lias et Bartmess, 1988](#)) indiquant que l'ion $m/z = 106$ possède probablement cette structure.

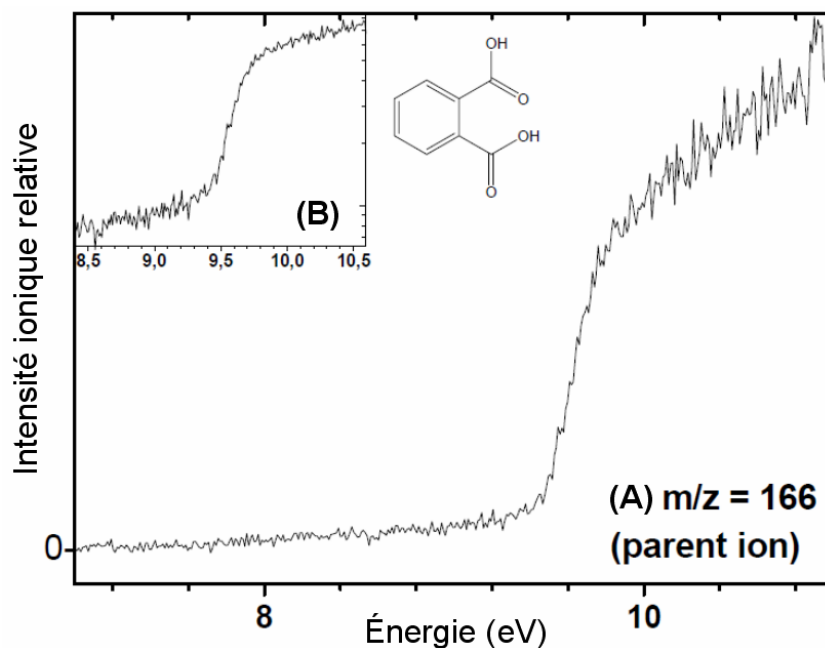
Les AE des autres fragments observés ont également fait l'objet d'une détermination. Mais la qualité des résultats obtenus ne permet pas leur exploitation.

III.1.2.2 Etude de l'acide phtalique en phase gazeuse

L'étude de ce composé a été rendue difficile en raison de la très faible tension de vapeur de ce composé solide. La source d'ion a alors été chauffée entre 120 et 140°C menant à sa décomposition thermique partielle (formation de l'acide benzoïque par perte de CO₂). Cependant, des quantités suffisantes de ce composé ont subsistées pour permettre les mesures.

A 15 eV, le spectre de masse présente quatre ions majoritaires situés de masses $m/z = 166$, 148, 104 et 76. Les figures III.9A et B présentent la courbe de rendement photoionique de

l'ion de masse $m/z = 166$ (mesurée avec un filtre LiF). L'énergie d'ionisation de ce composé a été mesurée à $9,42 \pm 0,03$ eV.



Ce calcul a permis d'accéder à l'enthalpie $\Delta_f H(\text{acide phtalique}^+) = 257,6 \pm 4$ kJ.mol⁻¹ avec $\Delta_f H(\text{acide phtalique}) = -651,32 \pm 1$ kJ.mol⁻¹ (NIST, 2008). L'énergie d'apparition du fragment $m/z=148$ fut mesurée à $10,1 \pm 0,1$ eV. Les AE des autres fragments observés ont également fait l'objet d'une détermination. Mais la qualité des résultats obtenus ne permet pas leur exploitation.

Le processus de vaporisation/ionisation simultanée d'une particule étant complexe, l'origine des fragments est nécessairement différente que dans le cas d'un processus d'ionisation en phase gazeuse. Ces résultats d'étude en phase gazeuse ne devraient avoir que très peu d'utilité dans le cas du mode LDI et devront être utilisés lors de l'analyse de spectres de masse de particules obtenus par un processus de vaporisation et d'ionisation découplée (L2DI).

Photoionization of Atmospheric Aerosol Constituents and Precursors in the 7–15 eV Energy Region: Experimental and Theoretical Study

François Gaie-Levrel,[†] Claudine Gutlé,[†] Hans-Werner Jochims,[‡] Eckart Rühl,[‡] and Martin Schwell^{*,†}

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Universités Paris 12 et Paris 7, UMR 7583 du CNRS, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France, and Physikalische und Theoretische Chemie, Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustrasse 3, 14195 Berlin, Germany

Received: December 20, 2007; Revised Manuscript Received: March 5, 2008

Photoionization mass spectrometry (PIMS) has been used to study the dissociative ionization of three anthropogenic atmospheric aerosol precursors (*o*-xylene, 2-methylstyrene, indene) and five of their main atmospheric degradation products (*o*-tolualdehyde, 2-methylphenol, *o*-toluic acid, phthalic acid, and phthalaldehyde). Ionization and fragment appearance energies have been experimentally determined in the 7–15 eV photon energy regime. Moreover, intensive ab initio quantum chemical calculations have been performed to compute the first ionization energies and heats of formation of these compounds (including also phthalic anhydride). Several methods have been used, and the theoretical results are compared to the experimental values with the aim to find the best method to predict thermochemical data for similar molecules. The vacuum-UV fragmentation pathways following photoionization are discussed. The results of this work are important with respect to the analytical chemistry of these compounds since their basic gas phase ion energetics data are mostly unknown. They will help in interpreting real-time mass spectrometric measurements used for the study of organic aerosol formation in smog chambers and in the real atmosphere.

1. Introduction

Atmospheric aerosols are important species with respect to their impact on the radiative forcing on the Earth's climate system.¹ Due to the 2007 report of the Working group 1 of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), which summarizes current understanding of the radiative budget of the atmosphere, the sum of direct and indirect effects is on the same order of magnitude compared to the CO₂ radiative forcing (1.7 W m⁻²), but with the opposite sign.² Large uncertainties persist in the aerosol effect, on the order of 0.8 W m⁻² for the direct effect and about 1.5 W m⁻² for the indirect effect.

Both effects on the climate depend on the complex chemical composition of the aerosols, which contain numerous compounds in extremely variable mixing ratios. Significant amounts of particulate matter are organic in nature, but this fraction is far from being fully characterized. Organic aerosols (OA) can contribute 20–50% of the total fine aerosol mass in continental midlatitudes³ and up to 90% in tropical highly forested areas or urban areas.⁴ OA can be separated into primary organic aerosols (POA) and secondary organic aerosols (SOA). POA are directly emitted to the atmosphere and their sources are mainly biomass burning and combustion processes,⁵ whereas SOA are produced from volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere by different oxidation mechanisms. Biogenic VOCs, such as isoprene, monoterpenes, and sesquiterpenes, are the major precursors of biogenic SOA on a global scale.⁶ An estimation of the global annual production from biogenic VOCs ranges from 2.5 to 44.5 Tg year⁻¹ organic matter, whereas the production from anthropogenic VOCs (AVOCs) ranges from

0.05 to 2.62 Tg year⁻¹.⁷ However, due to results from recent field studies, the total amount of anthropogenic SOA (ASOA) in our atmosphere is probably underestimated.⁸ Indeed, AVOCs such as alkenes, carbonyls, and most frequently aromatic hydrocarbons represent a significant fraction of the organic gas phase component, especially in the polluted urban atmosphere. These compounds can form ASOA following oxidation reactions.

SOA formation has been widely studied in past years, both in the field^{8,9} and in the laboratory^{10,11} where smog chambers are commonly used. Recently, online aerosol mass spectrometry techniques have also been employed to chemically analyze SOA particles.^{12,13} They integrate aerosol sampling, particle sizing, and chemical analysis. Some of them operate with single or resonant photoionization (SPI or RPI) using monochromatic radiation obtained from lasers, at photon energies between 5 and 10.5 eV.^{14–17} We also note that synchrotron radiation has been used to characterize model aerosol particles consisting of pure substances¹⁸ and binary mixtures.¹⁹

When analyzing the online mass spectra of complex mixtures, such as freshly formed SOA particles, it is often very difficult to assign a particular mass peak. Notably, it can be problematical to distinguish between parent and fragment ions. Furthermore, it appears that basic gas phase ion energetics data are often unknown for important compounds involved in SOA chemistry. The limited literature data available, mainly from electron impact mass spectrometric measurements (EIMS) or from photoelectron spectroscopy (PES), suffer often from unsatisfactory accuracy and poor detection sensitivity, resulting in too-high ionization energies (IEs) and too-high fragment appearance energies (AEs), sometimes also together with large experimental error limits. However, accurate data are needed to interpret photoionization mass spectra from experiments relying on monochromatic radiation.

* Corresponding author. Telephone: +33 1 4517 1521. Fax: +33 1 4517 1564. E-mail: schwell@lisa.univ-paris12.fr.

[†] Universités Paris 12 et Paris 7.

[‡] Freie Universität Berlin.

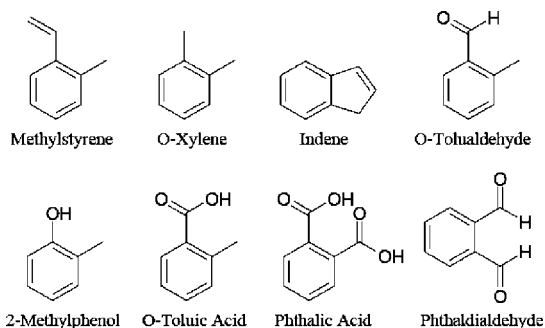


Figure 1. Anthropogenic volatile organic compounds (AVOCs) and associated degradation products investigated in this study.

In this paper, we report results of a photoionization mass spectrometry (PIMS) study of three AVOCs: *o*-xylene, 2-methylstyrene, and indene. Furthermore, five major atmospheric degradation products of these compounds, *o*-tolualdehyde, 2-methylphenol, *o*-toluic acid, phthalic acid, and phthalaldehyde, respectively, have been studied (see Figure 1). Synchrotron radiation has been used to measure photoion yield curves of parent and selected fragment ions as a function of the incident photon energy in the 7–15 eV regime. Properties such as IEs and fragment AEs are determined. This technique has been used in the past and has been proven to yield reliable gas phase ion energetics data, even for low volatile compounds.²⁰

At the same time an effort has been put into the ab initio quantum chemical calculation of the first ionization energies and heats of formation ($\Delta_f H$) of these compounds, in order to be able to predict reliably relevant IEs and $\Delta_f H$ values for similar molecules. We also included phthalic anhydride in the calculations. This compound represents a chemically related molecule which was not studied experimentally.

All the data, experimental and theoretical, will help to analyze vacuum-ultraviolet (VUV) radiation induced ionization and fragmentation pathways of the formed cations. They thus will facilitate comprehension and interpretation of photoionization mass spectra recorded during SOA formation experiments in smog chambers or mass spectrometric (MS) measurements conducted in the field.

2. Experimental Details

Mass spectra and photoion yield curves of three AVOCs and five associated atmospheric degradation products were measured between 7 and 15 eV using monochromatic synchrotron radiation obtained from the electron storage ring BESSY II (Berlin, Germany). The general experimental setup and procedures have been reported elsewhere²¹ and only a brief summary is given here: We used a 3 m normal incidence monochromator (NIM) connected to a dipole beamline. The monochromator is equipped with a 600 lines/mm grating (Al coated and MgF₂ as protection layer). The nominal (reciprocal) dispersion is 5.55 Å/mm slit width. The effective slit width is the square root of the sum of squares of the entrance and exit slit widths (in our case, 50 and 250 μm , respectively, yielding 255 μm). Thus, the bandwidth of the incident monochromatic radiation is 1.4 Å in all experiments (approximately 12 meV at 10 eV). The experimental step width in a typical photoion yield curve is 10 meV. Completing experiments were performed at the U125/2 undulator beamline at BESSY II which is spectrally more pure and thus better adapted to measurements without cutoff filters. This beamline is equipped with a 10 m NIM.

Monochromatic VUV light was focused into the ionization region of a quadrupole mass spectrometer (QMS, Leybold

Q200) where the liquid and solid chemical compounds were introduced by a needle valve yielding typical pressures of about 8×10^{-6} mbar in the ionization region. Most experiments were carried out using MgF₂ or LiF filters (100% cutoff at 10.8 and 11.8 eV, respectively) in order to suppress high-energy stray light and second-order radiation. The Leybold QMS uses a channeltron for ion detection. Ionization and appearance energies were determined with the aid of semilogarithmic plots of the photoion yield curves (see details in section 4.1).

Chemical compounds were commercial products of the highest available purity and were used without further treatment. For measurements on phthalic acid, the ionization region had to be heated to temperatures of about 120–140 °C. We note that this compound shows some thermal degradation after a few minutes at these temperatures, as could be easily observed in the mass spectrum (formation of benzoic acid by loss of CO₂). Nevertheless, sufficient quantities of nondegraded phthalic acid remained in the spectrometer to permit the measurements. All other compounds had sufficient vapor pressures to allow for measurements at ambient temperature.

3. Computational Methods

3.1. Ionization Energies. Adiabatic ionization energies were calculated for all compounds studied experimentally (see Figure 1), and additionally for phthalic anhydride. The purpose of the calculations was twofold: First, the convergence of the computational methods and orbital basis sets was studied, in order to use them in a predictive way, in this work as well as in future work dealing with similar molecular systems. Second, the calculations were compared to the experimental measurements in order to further assess their interpretation.

All calculations were performed with the Gaussian 03 program.²² The ionization energies were defined as the energy difference between the cationic and neutral molecules. Adiabatic ionization energies were obtained by relaxing the geometry of the cation. The importance of the inclusion of a zero point energy (ZPE) correction is discussed below.

The following methods were tested for neutral and cationic species: density functional theory (DFT, B3LYP functional^{23,24}), Møller–Plesset second-order perturbation theory (MP2),²⁵ as well as third (MP3)^{26,27} and fourth (MP4) orders,²⁸ and coupled clusters with single and double excitations (CCSD)^{29–32} and including perturbative triples (CCSD(T)).³³ For the cations, unrestricted formalisms were used within perturbation theory (UMP2, UMP3, UMP4) and coupled clusters (UCCSD, UCCSD(T)). An a posteriori spin contamination correction³⁴ (PMP2, PMP3) was also applied in conjunction with the UMP2 and UMP3 methods. Alternatively, for considering second-order perturbations, the restricted open-shell formalism (ROMP2) was investigated as well.

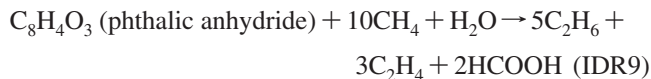
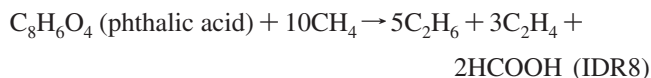
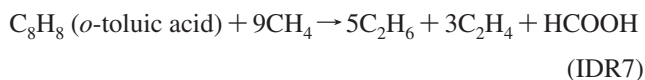
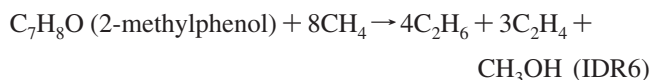
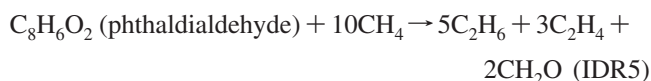
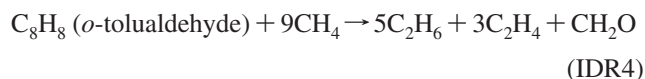
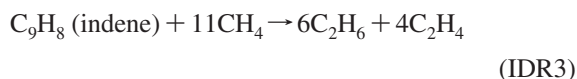
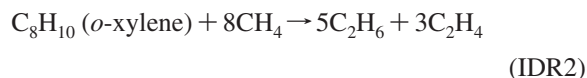
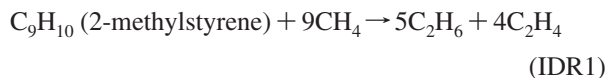
The following basis sets were employed with increasing order of size: (1) 6-31G(d,p),³⁵ (2) 6-311++G**,^{36,37} and (3) cc-pVTZ.³⁸

For a given basis set, the geometries were optimized with the B3LYP density functional. This method, which is less time consuming than post-Hartree–Fock methods, was also used to calculate the ZPE correction. Using these geometries, the energies were calculated at the above-mentioned higher levels and the results were corrected with the B3LYP ZPE. The separation of the geometry optimization and the energy calculation, treated each by two different methods, has been used with success in the past.^{39–42}

3.2. Heats of Formation. The G2MP2⁴³ and G3B3⁴⁴ methods and related approaches have been designed for

computing thermochemical properties, such as heats of formation from atomization energies. However, direct application of these methods indicates a tendency for accumulation of errors,⁴⁵ which can be high for large molecules as those studied here. Alternatively, to increase accuracy, it was proposed to derive heats of formations from isodesmic reactions (IDRs), and a unique set of such reactions was proposed by means of “bond separation reactions”.⁴⁶ Later, G2 and DFT were used within this scheme, in conjunction with accurate experimental data for the fragments of the molecule considered. As a result, a mean absolute deviation of 2–6 kJ mol⁻¹ from reference experiments could be obtained from a set of 40 molecules composed of up to six non-hydrogen atoms among H, C, O, and N.⁴⁷

In the present paper, the molecules under study contain up to 10 non-hydrogen atoms. The following four methods have been used to calculate their enthalpies through isodesmic reactions: CCSD(T)/6-311++G** single point with B3LYP/6-311++G** geometry and vibrational corrections, B3LYP/6-311++G**, G2MP2, and G3B3. The isodesmic reactions that have been considered are the following (eqs IDR1–IDR9):



In these IDRs, the heats of formation of methane and all other reaction products were taken from ref 47.

4. Results and Discussion

In section 4.1, a preliminary discussion is given about the experimental threshold determination and the thermochemical interpretation of IEs and AEs, including also the theoretical work performed on the calculations of heats of formation. In section 4.2, we will discuss the ionization and fragmentation behavior of each compound. In section 4.3, the calculations of the IEs are discussed and compared to the experimental ones.

4.1. Threshold Determination and Thermochemical Interpretation of IEs and AEs. **4.1.1. IE and AE Threshold Determination.** Photoion yield curves for parent and selected fragment ions are shown in Figures 2–9 on a linear scale. All

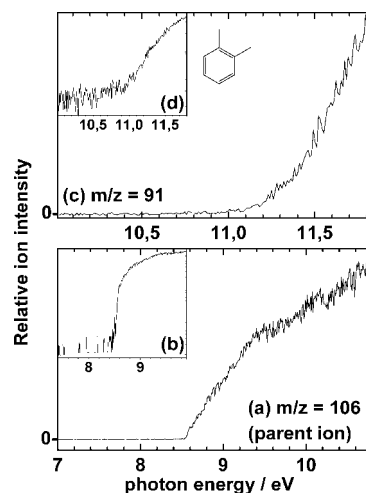


Figure 2. Photoion yield curves of *o*-xylene. (a) $m/z = 106$ (parent ion, measured with MgF₂ filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 91$ (measured with LiF filter, linear scale). (d) Same measurement as for (c), log scale.

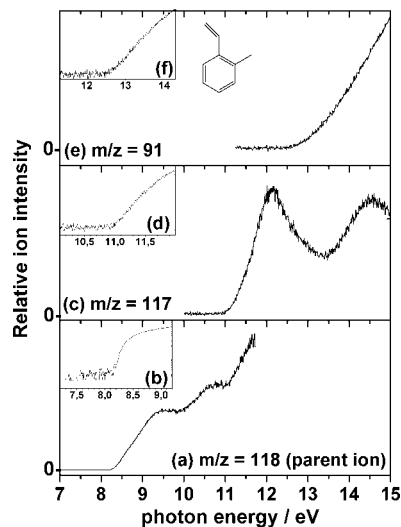


Figure 3. Photoion yield curves of 2-methylstyrene. (a) $m/z = 118$ (parent ion, measured with LiF filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 117$ (no filter, linear scale). (d) Same measurement as for (c), log scale. (e) $m/z = 91$ (no filter, linear scale). (f) Same measurement as for (e), log scale.

curves shown are unsmoothed, corrected for grating transmission and the decay of BESSY’s storage ring current. In the linear representation, the shape of the ion yield curves is not distorted as it is the case in the semilogarithmic representation. However, we use the semilog plots for the determination of the thresholds of ion formation (IEs and AEs). They are shown as insets in each figure. In the semilog representation, a much better distinction of the noise from a real ion signal is possible and thus the threshold determination is significantly facilitated by using the linear rise of the ion yield above the threshold. This implies that autoionization is of negligible importance, which is valid for large molecular systems. The IEs and AEs are tabulated in Table 1.

The experimental error limit is estimated from the semilog plots and is found to be on the order of 0.02–0.05 eV, depending on the quality of the ion yield curve (signal-to-noise ratio) and thus finally on the ion signal strength and its rise in the threshold regime. For parent ions, we consider that the ion signal onset determined from PIMS ion yield curves (ours and those cited in the discussion) corresponds

TABLE 1: Percentage of Relative Ion Yield of Observed Parent and Fragment Ions from QMS Measurements at 15 eV Photon Energy (PI), Observed Ionization and Appearance Energies (IEs and AEs), and Deduced Apparent Heats of Formation ($\Delta_f H^{\text{app}}$) of Assigned Ions^a

compound	<i>m/z</i>	PI 15 eV rel intensity (this work)	EI 70 eV rel intensity (NIST database) ^b	ion assignment	IEs/AEs/eV (this work)	$\Delta_f H^{\text{app}}$ / kJ mol ⁻¹	neutral loss ^g
<i>o</i>-Xylene (MW: 106.17 amu)	106	15	63	C₈H₁₀⁺	8.47 ± 0.03	836.2 ± 4	—
	105	9	26	C ₈ H ₉ ⁺	<i>11.30 ± 0.05^c</i>	<i>891.3 ± 15</i>	H
	92	7	8	¹³ C ₆ H ₇ ⁺	~11	—	CH ₃
	91	100	100	C ₇ H ₇ ⁺	10.89 ± 0.05	924.13 ± 7	CH ₃
	77, 65, 63, 51, 39	—	w				
2-Methylstyrene (MW: 118.18 amu)	118	31	65	C₉H₁₀⁺	8.17 ± 0.03	906.7 ± 3	
	117	100	100	C ₉ H ₉ ⁺	10.98 ± 0.03	959.8 ± 3	H
	116	12	16	C ₉ H ₈ ⁺	<13	—	H ₂
	115	14	43	C ₉ H ₇ ⁺	<13	—	H + H ₂
	105	4	1	C ₈ H ₉ ⁺	<11	—	CH
	103	10	10	C ₈ H ₇ ⁺	<11	—	CH ₃
	91	20	33	C ₇ H ₇ ⁺	12.56 ± 0.1	1031.3 ± 15	C ₂ H ₃
	78	9	10				
65, 63, 51, 39	—	w					
Indene (MW: 116.16 amu)	116	80	100	C₉H₈⁺	8.05 ± 0.03	939.7 ± 4	—
	115	100	80	C ₉ H ₇ ⁺	<i>12.53^d</i>	<i>1154^d</i>	H
	89, 87, 63	—	w				
<i>o</i>-Tolualdehyde (MW: 120.15 amu)	120	23	79	C₈H₈O⁺	8.75 ± 0.03	786 ± 8	—
	119	48	95	C ₈ H ₇ O ⁺	11 < AE < 12	—	H
	92	20	10	¹³ C ₆ H ₇ ⁺ and C ₆ H ₄ O ⁺	—	—	CHO
							HCO + C ₂ H ₄
	91	100	100	C ₇ H ₇ ⁺	8.78 ± 0.03	745.4 ± 8 ^e	HCO
	65	—	27	C ₅ H ₅ ⁺	15.7 ± 0.1	1186.4 ± 15	HCO + C ₂ H ₄
63, 51, 39	—	m					
2-Methylphenol (MW: 108.14 amu)	108	39	100	C₇H₈O⁺	8.16 ± 0.02	663.3 ± 2	—
	107	70	68	C ₇ H ₇ O ⁺	11.33 ± 0.1	751.2 ± 10	H
	91	13	6	C ₇ H ₇ ⁺	<i>11.26 ± 0.1^f</i>	<i>923.4 ± 10</i>	OH
	90	45	21	C ₇ H ₆ ⁺	11.57 ± 0.1	1234.2 ± 10	H ₂ O
	89	10	8	C ₇ H ₅ ⁺	—	—	OH + 2H
	80	49	10	?	—	—	?
	79	100	25	C ₆ H ₇ ⁺	11.33 ± 0.1	861.7 ± 10	H + CO
	77	2	22	C ₆ H ₅ ⁺	<i>14.86 ± 0.09^f</i>	1132.4 ± 10	OH + CH ₂
	63, 53, 51, 39	—	w				
<i>o</i>-Toluic Acid (MW: 136.15 amu)	136	74	74	C₈H₈O₂⁺	8.93 ± 0.02	541.0 ± 4	
	119		29	¹³ CC ₇ H ₆ O ⁺	<11.8	—	H ₂ O
	118		100	C ₈ H ₆ O ⁺	10.17 ± 0.05	902.5 ± 7	H ₂ O
	91		94	C ₇ H ₇ ⁺	>11.8	—	COOH
	90		77	C ₇ H ₆ ⁺	>11.8	—	HCOOH
	89		25	C ₇ H ₅ ⁺	>11.8	—	CH ₃ O ₂
77, 65, 63, 51, 39	—	m					
Phthaldialdehyde (MW: 134.13 amu)	134	16	35	C₈H₆O₂⁺	9.21 ± 0.03	759.3 ± 8	
	107	6	2	C ₆ H ₃ O ₂ ⁺	—	—	C ₂ H ₃
	106	18	37	C ₇ H ₆ O ⁺	9.95 ± 0.1	941.2 ± 15	CO
	105	100	100	C ₇ H ₅ O ⁺	10.6 ± 0.2	849.9 ± 25	HCO
	79	8	1	?	—	—	
	78	35	16	C ₆ H ₆ ⁺	—	—	2CO
	77	77	76	C ₆ H ₅ ⁺	—	—	HCO + CO
	76	7	8	C ₆ H ₄ ⁺	—	—	2HCO
	51	6	38	C ₄ H ₃ ⁺	—	—	
	50, 39	—	w				
Phthalic Acid (MW: 166.13 amu)	166	30	<0.1	C₈H₆O₄⁺	9.42 ± 0.03	257.6 ± 4	
	148	40	38	C ₈ H ₄ O ₃ ⁺	10.1 ± 0.1	—	H ₂ O ^e
	104	100	100	C ₇ H ₄ O ⁺	<11.8	—	H ₂ O + CO ₂
	76	43	86	C ₆ H ₄ ⁺	—	—	H ₂ O + CO ₂ + CO
	74, 50, 38	—	m				

^a IE and AE data from the literature are given in italics; w = weak intensity, m = medium intensity. ^b Reference 55. ^c Reference 60. ^d References 63 and 64. ^e See discussion in the text. ^f Reference 70. ^g In italics: plausible assumption.

to the adiabatic ionization energies, and not to the vertical, if the Franck–Condon factors are favorable for this situation. EIMS ion yield curves are not always displayed in the literature, but IEs measured by this method also correspond, in principle, to the adiabatic IEs. PES ionization energies found in the literature can be adiabatic or vertical, depending

on the evaluation of the authors. This has been taken into account when they are compared to the present PIMS values.

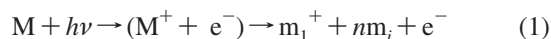
4.1.2. Thermochemical Interpretation of Measured IEs and AEs. The thermochemistry of a particular fragmentation channel (eq 1) is described by eq 2. We emphasize that our IE and AE values are considered to be upper limit values, since we do not

TABLE 2: Gas Phase Heats of Formation of Parent Molecules ($\Delta_f H$), in kJ mol^{-1} ^a

species	$\Delta_f H$, exptl (gas phase literature value)	ref	$\Delta_f H$ (calcd, this work)							
			CCSD(T)_6-311++G**		B3LYP_6-311++G**		G2MP2		G3B3	
			$\Delta_f H$	$\Delta_f H$ (IDR)	$\Delta_f H$	$\Delta_f H$ (IDR)	$\Delta_f H$	$\Delta_f H$ (IDR)	$\Delta_f H$	$\Delta_f H$ (IDR)
<i>o</i> -xylene	19 ± 1.1	59	42.94	293.69	33.32	303.32	21.12	315.52	21.88	314.76
2-methylstyrene	118.41	76	145.49	318.57	136.93	327.13	122.73	341.33	123.4	340.66
indene	163 ± 1	51	192.21	337.66	173.88	355.98	165.5	364.36	165.49	364.37
<i>o</i> -tolualdehyde	unknown		-32.41	335.31	-52.13	355.03	-57.91	360.81	-58.20	361.1
2-methylphenol	-124 (no error specified)	51	-100.57	320.34	-118.03	337.8	-123.65	343.41	-124.44	344.21
phthalic acid	-651.32 ± 1	<i>b, c, d</i>	-623.67	352.5	-626.11	354.94	-647.64	376.47	-648.83	377.6
phthalic anhydride	-372.37 ± 1	<i>b, c</i>	-342.69	313.48	-360.26	331.04	-374.41	345.19	-377.84	348.63
phthaldialdehyde	unknown		-99.064	368.22	-127.19	396.35	-127.38	396.54	-129.36	398.52
<i>o</i> -toluic Acid	-320.6 ± 1.5	77	-290.32	323.06	-302.05	334.79	-316.43	349.17	-316.54	349.28
H	217.998 ± 0.006	78								
CH ₂	386.39	79 (1969) ^e								
CH ₃	145.69	79 (1972) ^e								
C ₂ H ₂	226.73	79 (1961) ^e								
C ₂ H ₃ (vinyl radical)	299 ± 5	80								
CHO	43.51	79 (1970) ^e								
OH	38.99	79 (1977) ^e								
H ₂ O	-241.826 ± 0.040	78								
CO	-110.53 ± 0.17	78								
HCHO	-115.9	79 (1961) ^e								

^a Exptl: literature values; calcd: this work. We also list experimental $\Delta_f H$ values of the neutral fragments, which are used in the discussion (section 4.2). For the sake of completeness, the heats of IDR reactions are also given (in italics; difference between $\Delta_f H$ values of products and reactants; cf. section 3.2). The $\Delta_f H$ for a given molecule contains a thermal correction to the total electronic energy; both quantities are provided by the Gaussian 03 software. ^b Reference 55. ^c Sum of heat of formation of the solid compound and its heat of sublimation. ^d Heat of sublimation from ref 81. ^e Year of last data revision.

make use of coincidence techniques with threshold photoelectrons (TPEPICO). For heats of formation of fragment cations m_1^+ , in particular, we therefore use systematically the superscript “app” (for apparent, cf. eq 2) since AEs are subject to additional shifts (see below).



$$\Delta_f H^{\text{app}}(m_1^+) = \text{AE}(m_1^+) + \Delta_f H(M) - \sum [\Delta_f H(m_i)] \quad (2)$$

In eqs 1 and 2, m_i are the neutral products formed in the fragmentation reaction, eq 1. In principle, the thermal energy content of the parent neutral (E_{th}) has to be subtracted from the measured IEs and AEs. On the contrary, activation barriers of photodissociation reactions lead to the measurement of too-high AEs. A fragment AE can in addition be subject to a substantial kinetic shift, ΔE_{kin} , again leading to a too-high AE value (also Franck–Condon factors may be poor). The magnitude of ΔE_{kin} is difficult to know without supplementary experiments and/or dynamic calculations.⁴⁸ However, we indicate that ΔE_{kin} and E_{th} can, at least in part, be canceled out since they shift the AE towards opposite directions. This can yield, *in fine*, fairly accurate values as has been noted in ref 49. Earlier work performed on PAHs also indicates that ΔE_{kin} (with the rate constant k going from 10^2 to 10^4 s^{-1}) and E_{th} are of comparable extent for molecules of our size, within a factor of about 2.⁵⁰ That is why we did not attempt any AE correction, but just use measured AEs as read from the yield curves. We finally note that all AEs determined in this study are nevertheless lower than or equal to existing literature data. Dynamic calculations will be performed in the future in order to correctly account for kinetic effects.

The apparent heats of formation $\Delta_f H^{\text{app}}$ of fragment cations m_1^+ are listed in Table 1. They are determined adopting the ion convention (also called the “stationary electron convention”).

This convention is widely used including the compilation of Lias et al.⁵¹ The $\Delta_f H$ values of involved neutral species were taken from the literature (cf. Table 2). In two cases, for *o*-tolualdehyde and phthaldialdehyde, we used our calculated $\Delta_f H$ values (cf. section 4.1.3) since experimental data are unknown to our knowledge. An ion m_1^+ can be formed by different possible fragmentation pathways where several neutral fragments m_i might have to be considered (including their isomers). If the heat of formation of m_1^+ is known, one can compare it to the experimentally determined $\Delta_f H^{\text{app}}$, which often permits an assignment of a particular fragmentation channel or conclusions on the chemical structure of the ion that is formed.

4.1.3. Theoretical Calculation of Heats of Formation of Parent Neutrals. The results obtained for the calculation of heats of formation are shown in Table 2. From comparison of the calculated results with the known experimental data for *o*-xylene, 2-methylstyrene, indene, 2-methylphenol, phthalic acid, phthalic anhydride, and *o*-toluic acid, we found the best agreement with the G2MP2 and G3B3 methods; the results of the two latter methods were in fact very close. This is not surprising since the “G” methods have been especially developed for accurate thermochemical calculations and were already found to work satisfactorily well for medium-size hydrocarbons.^{45,52,53} It has also been shown that further accuracy can only be achieved at significantly higher calculation times by extrapolation of the method and the basis set.⁵⁴ However, these methods are presently not affordable for the molecules considered in this work, because of a too-high calculation time. In the discussion of section 4.2 we assume an error limit of 5 kJ mol^{-1} corresponding to the observed mean deviation from experimental data known from the literature (cf. Table 2).

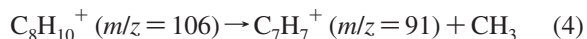
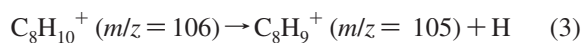
4.2. Ionization and Dissociative Ionization of Aerosol Constituents and Precursors. Mass spectra of all compounds have been recorded at several fixed photon energies (12, 15,

18, and 20 eV). In Table 1 we show relative ion intensities at the photon energy $E = 15$ eV ($\lambda = 82.66$ nm), in comparison with 70 eV electron impact mass spectra from the NIST database.⁵⁵ The ^{13}C isotopomers of the parent cations are excluded in Table 1. We consider it useful to compare the fragmentation patterns of our PI mass spectra to the widely used 70 eV EI mass spectra of the NIST database, even though artifacts, such as different ion transmission efficiencies of the mass analyzers, might obstruct a meaningful comparison. The 15 eV PI and 70 eV EI mass spectra are of essentially the same fragments; however, their relative intensities are different (cf. Table 1). These differences are discussed in the text where useful.

4.2.1. *o*-Xylene, C_8H_{10} . The mass spectrum of this compound shows only four ions at $E = 15$ eV, at $m/z = 106, 105, 92,$ and 91 . The $m/z = 91$ ion is the most intense mass peak, in both our 15 eV PIMS and in the 70 eV EIMS. The higher parent ion intensity ($m/z = 106$) in the EIMS might be due to different ion transmission characteristics of the mass analyzers. Another reason could be a lower partial cross section for dissociative ionization in the EI mode, due to inefficient inelastic scattering of the electrons.

Our measured value for the ionization energy of *o*-xylene (using a MgF_2 filter), is 8.47 ± 0.03 eV (cf. Figure 2a,b). An earlier PIMS measurement by Watanabe gave $\text{IE} = 8.56 \pm 0.01$ eV.⁵⁶ Later, other groups used EI measurements ($\text{IE} = 8.85 \pm 0.05$ eV⁵⁷) and PES ($\text{IE}_{\text{vert}} = 8.45 \pm 0.02$ eV⁵⁸). The PES value from ref 58 is the vertical IE, but the adiabatic value is approximately the same, since the rise of the first PES band is very sharp, as can be seen from the PE spectrum. This is in agreement with our theoretical results on the geometry change during ionization being insignificant for this molecule (see section 4.3). Our IE value is 0.11 eV lower than Watanabe's, probably due to a better detection sensitivity of our instrumental setup. Using the known heat of formation of the neutral ($\Delta_f H(\textit{o}\text{-xylene}) = 19.0 \pm 1.1$ kJ mol⁻¹),⁵⁹ we determine the heat of formation of $\text{C}_8\text{H}_{10}^+$ to be $\Delta_f H(\textit{o}\text{-xylene}^+) = 836.2 \pm 4$ kJ mol⁻¹.

Below 15 eV, two fragmentation reactions are dominant:



Fragment ion appearance energy measurements have been made previously for C_8H_9^+ ($m/z = 105$) and C_7H_7^+ ($m/z = 91$).^{57,60} Concerning the C_8H_9^+ cation, the previous PIMS value was $\text{AE} = 11.30 \pm 0.05$ eV,⁶⁰ yielding $\Delta_f H(\text{C}_8\text{H}_9^+) = 891.3 \pm 15$ kJ mol⁻¹. This is higher than $\Delta_f H$ values found in ref 51 for four different C_8H_9^+ isomers, with the difference ranging from 36 to 60 kJ mol⁻¹. This indicates that the AE from ref 60 is probably too high.

We measured an onset energy for the C_7H_7^+ cation ($m/z = 91$) to be $\text{AE} = 10.89 \pm 0.05$ eV (using the LiF filter, cf. Figure 2c,d). This agrees well with the value 11.10 ± 0.05 eV from ref 60, with the difference being possibly due to a lower detection sensitivity in the older measurements leading to a high ΔE_{kin} . We mention also an electron impact value of 11.2 ± 0.1 eV from ref 61. Using our new AE and the heat of formation of CH_3 from Table 2, we can calculate the apparent heat of formation of C_7H_7^+ formed in the dissociative ionization of *o*-xylene to be $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7^+) = 924.13 \pm 7$ kJ mol⁻¹. This is approximately the same value that is found when C_7H_7^+ is formed from dissociative photoionization of other cyclic and bicyclic precursors.²¹ We thus suggest that the ion has a similar

structure which could be either the tropylium ion structure ($\Delta_f H(\text{Tr-C}_7\text{H}_7^+) = 849$ kJ mol⁻¹)⁵¹ or the benzylium ion structure ($\Delta_f H(\text{Bz-C}_7\text{H}_7^+) = 899$ kJ mol⁻¹)⁵¹. The difference from the $\Delta_f H^{\text{app}}$ value determined in this study is possibly due to a remaining kinetic energy shift.

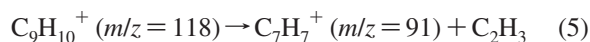
The $m/z = 92$ ion is most certainly the ^{13}C isotopomer of the $m/z = 91$ cation, since its intensity is 8% of the latter, corresponding almost exactly to the expected value (7.7%). We also attempted to measure its appearance energy (without LiF filter), and it is found to be roughly 11 eV, which confirms this assumption.

4.2.2. 2-Methylstyrene, C_9H_{10} . The 15 eV MS of this compound shows eight different ions, with $m/z = 118$ (parent ion), 117, 116, 115, 105, 103, 91, and 78 (see Table 1). In the 12 eV mass spectrum (not shown), most of the fragment ions have vanished or have very low intensity, except for $m/z = 117$ which is still the strongest ion. In the $E = 20$ eV PIMS, the fragment ions $m/z = 77$ (probably the phenyl cation C_6H_5^+), 65 (C_5H_5^+), 53 (C_4H_5^+), and 39 (C_3H_3^+) also appear. The latter four ions are typical fragments of aromatic monocycles like toluene²¹ and are also observed in the 70 eV EI mass spectrum.⁵⁵

For the parent ion of 2-methylstyrene, $m/z = 118$, we measured an ionization energy of $\text{IE} = 8.17 \pm 0.03$ eV (Figure 3a,b; measured with LiF filter). Our value is in excellent agreement with the adiabatic IE determined from the PE spectrum ($\text{IE}_{\text{ad}} = 8.20 \pm 0.02$ eV).⁵⁸ The vertical IE is found to be $\text{IE}_{\text{vert}} = 8.50$ eV.⁵⁸ This behavior is in accordance with our calculations which indicate a significant geometry change during ionization (see section 4.3 and Figure 10). We calculate $\Delta_f H(2\text{-methylstyrene}^+) = 906.7 \pm 3$ kJ mol⁻¹.

The appearance energy of the intense C_9H_9^+ ion ($m/z = 117$), formed by H-loss reaction, is $\text{AE} = 10.98 \pm 0.03$ eV. Its photoion yield curve shown in Figure 3c,d has been measured without a LiF filter. Additional measurement with a LiF filter are in full agreement with this value. Using the experimental heat of formation of 2-methylstyrene (cf. Table 2), we can determine its apparent heat of formation to be $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_9\text{H}_9^+) = 959.8 \pm 3$ kJ mol⁻¹. The structure of this ion has been investigated by Köppel et al.,⁶² who studied its formation by dissociative EI ionization from different precursors, including α -methylstyrene, where the methyl group is attached to the vinyl substituent, and 4-methylstyrene. These authors also estimated heats of formation for different isomeric structures. Our $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_9\text{H}_9^+)$ value coincides either with a vinyl-substituted tropylium ion proposed in ref 62, or with a value determined by proton affinity measurements of 1-ethynyl-4-methylbenzene (951 kJ mol⁻¹).⁵¹ New $\Delta_f H$ calculations of this ion are probably necessary to clarify definitely its structure when formed from 2-methylstyrene or similar precursors.

The appearance energy of the C_7H_7^+ cation ($m/z = 91$) formed in the dissociative photoionization of 2-methylstyrene is determined to be $\text{AE} = 12.56 \pm 0.1$ eV (Figure 3e,f; reaction 5).



Assuming that the neutral fragment C_2H_3 is the vinyl radical and taking its tabulated heat of formation (see Table 2), we can calculate $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7^+) = 1031.3 \pm 15$ kJ mol⁻¹. This is a relatively high value compared to that of the tropylium or benzylium ion, indicating that C_7H_7^+ formed in reaction 5 might have an open chain structure (cf. ref 21) or that reaction 5 is related to a large kinetic shift. Additional theoretical work is necessary to clarify this.

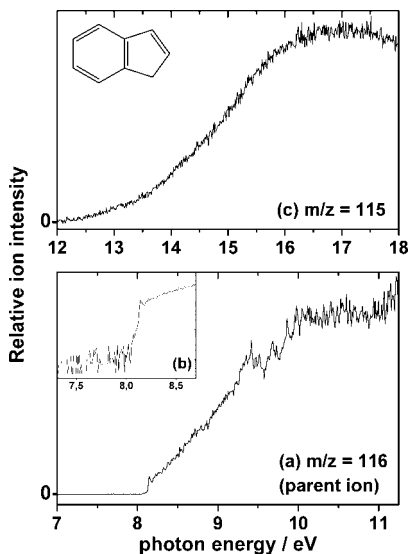


Figure 4. Photoion yield curves of indene. (a) $m/z = 116$ (parent ion, measured with LiF filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 115$ (no filter, linear scale).

The appearance of the weak ions $m/z = 116$, 115, 105, and 103 (reactions 6–9) has been observed by recording a series of mass spectra at 10, 11, 12, 13, 14, and 15 eV (not shown).

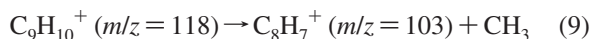
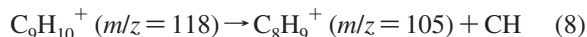
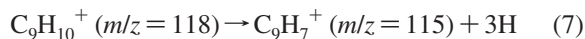
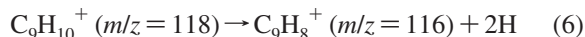


Table 1 indicates lower energy limits where these ions form. Their structures remain to be clarified in the future. Schwarz and Bohmann measured AEs of the C_9H_7^+ ion ($m/z = 115$), formed by dissociative EI ionization of different neutral precursors including indene (but not 2-methylstyrene, see also below).⁶³ Several structures have been proposed for this ion, but no final conclusion could be drawn as to which C_9H_7^+ isomer had been formed in their experiments. Earlier work proposed an ethynyl-substituted tropylium ion to be the carrier of mass peak $m/z = 115$.⁶⁴ The C_8H_9^+ ion ($m/z = 105$) could be a methyl-substituted tropylium or benzylium ion.

4.2.3. Indene, C_9H_8 . Our 15 eV PI mass spectrum shows only two ions, the parent ion ($m/z = 116$) and the intense fragment ion C_9H_7^+ corresponding to the H-loss reaction of this compound. At 20 eV an additional fragment ion, $m/z = 89$, is observed. The PIMS value for the ionization energy of indene, measured with the LiF filter, is found to be $\text{IE} = 8.05 \pm 0.03$ eV (cf. Figure 4a,b). This is much lower than the electron impact value, 8.33 ± 0.01 eV, given by Rakita et al.⁶⁵ and $\text{IE}_{\text{vert}} = 8.16 \pm 0.015$ eV obtained by the most recent PE-spectral measurement.⁶⁶ It can be concluded from the sharp onset of the high resolution PE spectrum that the adiabatic IE is very close to IE_{vert} , at approximately 8.10 eV.⁶⁶ Using our IE value, we calculate a new heat of formation of this ion, to be $\Delta_f H(\text{indene}^+) = 939.7 \pm 4$ kJ mol⁻¹. The indene parent ion yield curve shows some structure, between 9.2 and 10 eV. The observed bands probably correspond to Rydberg transitions converging to the third ionization limit, found at 10.29 eV.⁶⁶

The appearance energy of the C_9H_7^+ ion ($m/z = 115$), corresponding to the H-loss reaction of the indene cation, could not be determined because of the very smooth onset in the

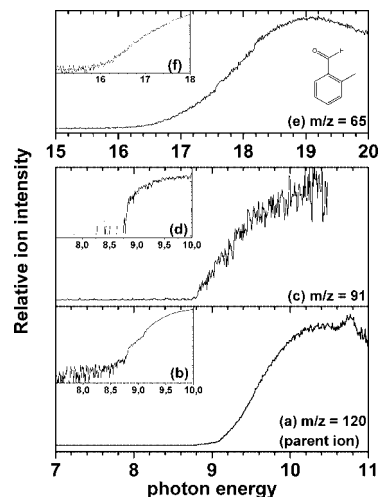


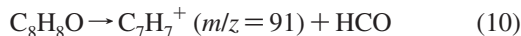
Figure 5. Photoion yield curves of *o*-tolualdehyde. (a) $m/z = 120$ (parent ion, measured with MgF_2 filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 91$ (measured with MgF_2 filter, linear scale). (d) Same measurement as for (c), log scale. (e) $m/z = 65$ (no filter, linear scale). (f) Same measurement as for (e), log scale.

photoion yield curve of this ion (cf. Figure 4c). However, in a mass spectrum recorded with zero-order light of the grating and applying a LiF filter ($E < 11.8$ eV), this ion is not visible (meaning $\text{AE} > 11.8$ eV). On the contrary, the AE found from an older EI measurement⁶⁴ (12.53 eV) is probably too high. An ethynyl tropylium ion structure has been proposed for this ion.⁶⁴ Whether an ionized indenyl radical is the carrier of $m/z = 115$ formed from the indene parent cation cannot be decided without new data on the heat of formation of this species.

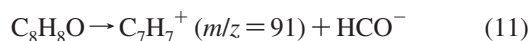
4.2.4. *o*-Tolualdehyde, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$. According to smog chamber experiments, *o*-tolualdehyde (or 2-methylbenzaldehyde) is a degradation product of 2-methylstyrene⁶⁷ and also of *o*-xylene.⁶⁸ Its 15 eV PI mass spectrum shows four ions: the parent ion ($m/z = 120$); the fragment ion $m/z = 119$, corresponding to the H-loss reaction; the $m/z = 92$ ion; and the $m/z = 91$ ion, which is the most intense. The 18 eV PI mass spectrum shows an additional ion, at $m/z = 65$. The 70 eV EI mass spectrum from the NIST database shows additional intense ions at $m/z = 63$, 51, and 39 (see Table 1).

Photoion yield curves of *o*-tolualdehyde are shown in Figure 5. Our PIMS ionization energy of this molecule, measured with the MgF_2 filter, is found to be $\text{IE} = 8.75 \pm 0.03$ eV (Figure 5a,b). No literature data were available for its ionization energy. The experimental heat of formation of neutral *o*-tolualdehyde is unknown to our knowledge, so we used our calculated $\Delta_f H$ for the parent ion (G3B3 method, see Table 2) to deduce $\Delta_f H(\text{o-tolualdehyde}^+) = 786 \pm 8$ kJ mol⁻¹. Here, the error limit corresponds to the uncertainty of the calculations (cf. section 4.1.3), which adds to the experimental error limit. We note that the isomer *p*-tolualdehyde has a significantly higher ionization energy (9.33 ± 0.05 eV).⁵¹

The appearance energy of the major fragment ion $m/z = 91$ is determined to be $\text{AE} = 8.78 \pm 0.03$ eV (Figure 5c,d). At approximately the same energy, the parent ion yield curve shows an inflection and continues to rise less steeply (cf. Figure 5b). Comparing Figure 5a and Figure 5c, the two ion yield curves are shown on different scales. The intensity ratio $I(m/z = 91)/I(m/z = 120)$ is approximately 2% between 10 and 11 eV. The $m/z = 91$ ion is most probably the C_7H_7^+ ion (and not $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$), possibly formed by reaction 10:

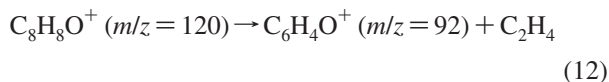


Using our calculated $\Delta_f H$ for *o*-tolualdehyde, we can determine $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7^+) = 745.4 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ according to reaction 10. This is a lot lower than values of either the tropylium (849 kJ mol^{-1})⁵¹ or the benzylium ion (899 kJ mol^{-1}).⁵¹ This is surprising since Tr- C_7H_7^+ and Bz- C_7H_7^+ are thought to be the lowest energy structures of C_7H_7^+ . Formation of COH in reaction 10 is unlikely since calculations performed for this species indicate that its $\Delta_f H$ is much higher than that of HCO. Assuming successive loss of CO and H leads to an even lower $\Delta_f H^{\text{app}}$ value for C_7H_7^+ . Another origin for this disagreement could be a false calculation of the $\Delta_f H$ of neutral *o*-tolualdehyde, being too low by about 100 kJ mol^{-1} . This is, however, also not very likely since the $\Delta_f H$ calculations for the molecules under study are very coherent and the methods used have been proven in the past to give satisfactory results. A syn isomer has also been considered in the calculations (not shown in Table 2), with the oxygen atom pointing towards the methyl group. However, its $\Delta_f H$ is “only” 3 kJ mol^{-1} lower than that of the anti isomer shown in Figure 1. Finally, we considered ion pair formation according to reaction 11:



However, the $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7^+)$ would still be significantly below ($\sim 70 \text{ kJ mol}^{-1}$) the $\Delta_f H$ values of Tr- C_7H_7^+ and Bz- C_7H_7^+ since the electron affinity of HCO is known to be 30.2 kJ mol^{-1} .⁵¹ Thus, at present, we cannot give a satisfactory explanation for the very low $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7^+)$ when C_7H_7^+ is formed from *o*-tolualdehyde. This is an interesting point to be studied in the future.

The intensity of the $m/z = 92$ ion is at 20% of the $m/z = 91$ ion. This is significantly above the expected intensity of a ^{13}C isotopomer of C_7H_7^+ . We conclude that other fragmentation channels could contribute to the observed ion intensity of $m/z = 92$, such as reaction 12:



We also measured the appearance energy of the $m/z = 65$ ion to be at $15.7 \pm 0.1 \text{ eV}$ (Figure 5e,f). This ion (C_5H_5^+) is probably formed by C_2H_2 loss of the C_7H_7^+ ion as it is the case for toluene and xylene isomers. We deduce $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_5\text{H}_5^+) = 1186.4 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ assuming HCO and C_2H_2 loss. This is a little higher than values from the literature ($1012\text{--}1158 \text{ kJ mol}^{-1}$, depending on the isomer).²¹

4.2.5. 2-Methylphenol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. 2-Methylphenol, also well-known as a disinfectant (“*o*-cresol”), is a major degradation product of 2-methylstyrene in the atmosphere.⁶⁷ Its 15 eV PI mass spectrum shows eight ions (cf. Table 1): $m/z = 108$ (parent ion), 107, 91, 90, 89, 80, 79, and 77. We measured the ionization energy of this compound to be $\text{IE} = 8.16 \pm 0.02 \text{ eV}$ (with LiF filter, cf. Figure 6a,b). This value is in excellent agreement with the EI ionization energy measurement reported by Russel et al.⁶⁹ (8.14 eV , experimental uncertainty is estimated to be $0.1\text{--}0.2 \text{ eV}$). We mention the much higher EI ionization value published by Selim et al., who measured $\text{IE} = 8.46 \pm 0.06 \text{ eV}$.⁷⁰ An older PES value obtained by Maier and Turner yielded $\text{IE}_{\text{ad}} = 8.24 \pm 0.02 \text{ eV}$.⁷¹ Using the IE from this work, we can deduce the heat of formation of the 2-methylphenol cation to be $\Delta_f H(2\text{-methylphenol}^+) = 663.3 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Our appearance energy measurement for the $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ ion ($m/z = 107$, formed by H-loss reaction) is $\text{AE} = 11.33 \pm 0.1 \text{ eV}$

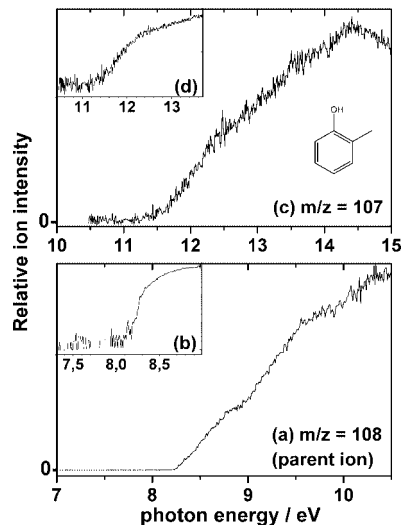


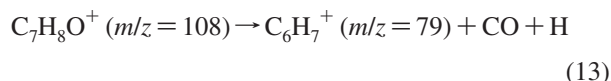
Figure 6. Photoion yield curves of 2-methylphenol. (a) $m/z = 108$ (parent ion, measured with MgF_2 filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 107$ (no filter, linear scale). (d) Same measurement as for (c), log scale.

($1093.2 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, cf. Figure 6c,d), again in excellent agreement with the work reported in ref 69 ($1081 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$). Using the known heats of formation of 2-methylphenol and H, we deduce an apparent heat formation of $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+) = 751.2 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. The possible structure of this ion (hydroxybenzyl vs hydroxytropylium) has been discussed by Russel et al.,⁶⁹ who measured its AE from a large variety of neutral precursors including 2-methylphenol. Their conclusion is that values around $730 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ correspond to the formation of the hydroxybenzyl cation. The hydroxytropylium structure would have a lower heat of formation, by about 100 kJ mol^{-1} .

The appearance energy of the $m/z = 91$ is given in ref 70 to be $\text{AE} = 11.26 \pm 0.1 \text{ eV}$, yielding $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_7^+) = 923.4 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ assuming loss of the OH radical. This leads us to assume a tropylium or benzylium structure for this ion.

We also measured the appearance energy of the $m/z = 90$ cation to be $\text{AE} = 11.57 \pm 0.1 \text{ eV}$ (ion yield curve not shown). Assuming water loss, we determine $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_6^+) = 1234.2 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. The structure of this ion, however, remains to be specified. Estimations for two C_7H_6^+ isomers are on the same order of magnitude compared to the present measurement (1150 and “ <1223 ” kJ mol^{-1})⁵¹ and thus corroborate the hypothesis of H_2O loss.

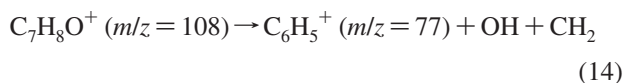
We measured the AE value of the C_6H_7^+ ion ($m/z = 79$) to be $\text{AE} = 11.33 \pm 0.1 \text{ eV}$ (ion yield curve not shown), in excellent agreement with ref 69. This ion is most probably formed by loss of H and CO from the parent cation (reaction 13), since the corresponding $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_6\text{H}_7^+) = 861.7 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ is in excellent agreement with $\Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_7^+) = 854 \text{ kJ mol}^{-1}$ calculated from the proton affinity of benzene.⁵¹



Our results thus suggest that C_6H_7^+ formed by reaction 13 has the ring-retaining, “protonated benzene” structure. Open chain structures for C_6H_7^+ can probably be excluded since they have much higher heats of formation.⁵¹

An AE value for the C_6H_5^+ ion is given in ref 70 ($14.86 \pm 0.09 \text{ eV}$). The ion is probably formed by loss of OH and CH_2

(reaction 14) since the deduced $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_6\text{H}_5^+) = 1132.4 \pm 10$ kJ mol⁻¹ is in excellent agreement with literature values of phenyl⁺.⁵¹



Other ions observed in the 15 eV mass spectrum are $m/z = 89$ and 80 . Their AEs have not been measured. The cation $m/z = 89$ (C_7H_5^+) might be formed by successive loss of H_2O and H . The formation pathway and molecular identity of the relatively intense ion with $m/z = 80$ remain unclear.

4.2.6. *o*-Toluic acid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. In the atmosphere, *o*-toluic acid is the major degradation product of 2-methylstyrene, as can be concluded from SOA formation experiments in a smog chamber.⁶⁷ In its PI mass spectrum recorded with zero-order light of the grating and applying the LiF filter, only two ions are present: the parent ion ($m/z = 136$), which is the most abundant ion, and the fragment ion $m/z = 118$, with approximately 15% relative intensity of the parent cation. The ion $m/z = 119$ is most probably the ¹³C isotopomer since its intensity relative to $m/z = 118$ corresponds exactly to the expected value for an isotopic ion (8.8%). However, at 20 eV EI the ion $m/z = 119$ is much stronger than the expected ¹³C isotopic mass peak, indicating additional pathways leading to its formation. The ions 91, 90, and 89 are not present in the mass spectrum obtained with zero-order light from the monochromator (plus LiF filter), indicating that these ions are formed above 11.8 eV (cf. Table 1).

Our PIMS ionization energy of *o*-toluic acid, measured with the LiF filter, is $\text{IE} = 8.93 \pm 0.02$ eV (cf. Figure 7a,b). Only an earlier PES value is available in the literature, $\text{IE}_{\text{vert}} = 9.1$ eV,⁷² being higher than our PI value (neither the adiabatic IE is given, nor the PE spectrum is displayed in ref 72). The gas phase heat of formation of the parent molecule is known from experiment (cf. Table 2); we can thus determine $\Delta_f H(o\text{-toluic acid}^+) = 541 \pm 4$ kJ mol⁻¹.

The appearance energy of the intense $m/z = 118$ ion, which is most probably formed by the loss of H_2O , is $\text{AE} = 10.17 \pm 0.05$ eV (cf. Figure 7c,d). We deduce $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}^+) = 902.5 \pm 7$ kJ mol⁻¹. No data are found in the literature for $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}^+$.

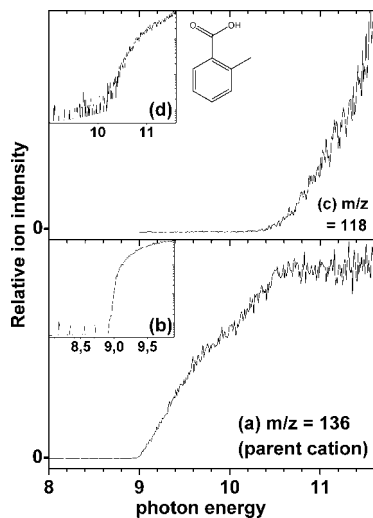


Figure 7. Photoion yield curves of *o*-toluic acid. (a) $m/z = 136$ (parent ion, measured with LiF filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 118$ (measured with LiF filter, linear scale). (d) Same measurement as for (c), log scale.

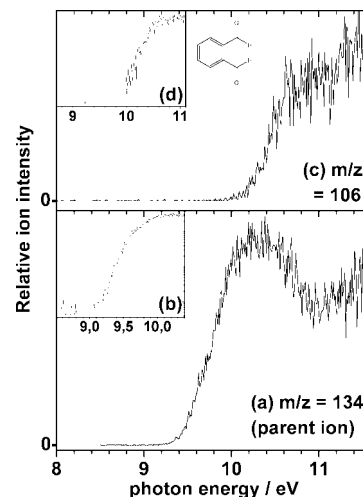


Figure 8. Photoion yield curves of phthalaldehyde. (a) $m/z = 134$ (parent ion, measured with LiF filter, linear scale). (b) Same measurement as for (a), log scale. (c) $m/z = 106$ (measured with LiF filter, linear scale). (d) Same measurement as for (c), log scale.

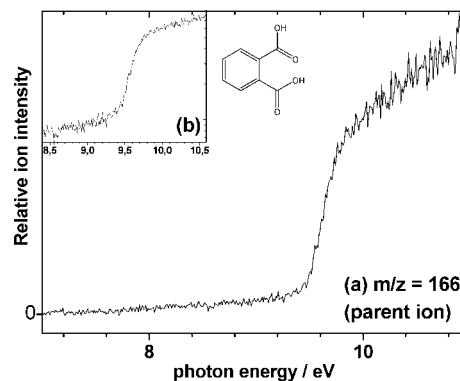


Figure 9. Photoion yield curves of the parent ion of phthalic acid (measured with LiF filter). (a) Linear scale; (b) log scale.

4.2.7. Phthalaldehyde, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$. In the atmosphere, phthalaldehyde is a major oxidation product of indene and 2-methylstyrene, according to smog chamber experiments.⁶⁷ Our 15 eV PI mass spectrum shows five strong ions ($m/z = 134, 106, 105, 78, 77$) and four weak ions ($m/z = 107, 79, 76, 51$) (cf. Table 1). All these ions are also found in the 20 eV EI mass spectrum⁵⁵ where, additionally, the $m/z = 50, 39$, and a few other weak ions are observed.

Our PIMS ionization energy is found at $\text{IE} = 9.21 \pm 0.03$ eV (cf. Figure 8a,b). No thermodynamic data are available for this compound to our knowledge. Using the calculated $\Delta_f H$ for phthalaldehyde (G3B3 method, Table 2), we deduce $\Delta_f H(\text{phthalaldehyde}^+) = 759.3 \pm 8$ kJ mol⁻¹.

We measured the appearance energy of the $m/z = 106$ ion, probably formed by loss of a CO molecule (and not C_2H_4), to be $\text{AE}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}^+) = 9.95$ eV ± 0.1 eV (cf. Figure 8c,d; measured with LiF filter). We determined $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}^+) = 941.2 \pm 15$ kJ mol⁻¹, which is relatively close to a value found for ionized cycloheptatrienon (903 kJ mol⁻¹),⁵¹ indicating that $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}^+$ formed from phthalaldehyde might have this structure. The AE of the $m/z = 105$ ion, possibly formed by loss of the formyl radical, is found at $\text{AE}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+) = 10.6 \pm 0.2$ eV (ion yield curve not shown; measured with LiF filter) from which $\Delta_f H^{\text{app}}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+) = 849.9 \pm 25$ kJ mol⁻¹. This is in disagreement with a value found for ionized CO -substituted

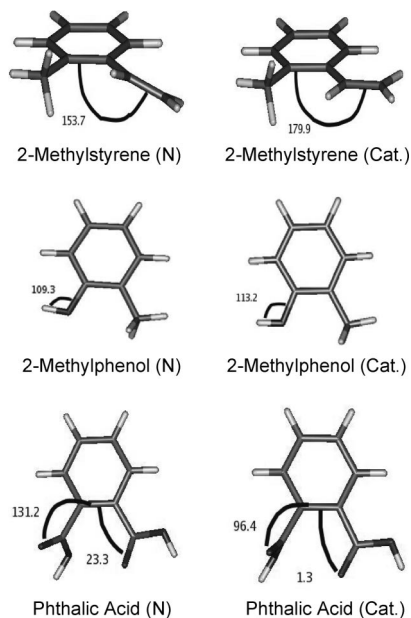


Figure 10. Geometries of the neutral molecules (N) and parent cations (Cat.), optimized using DFT (B3LYP functional/6-311++G** basis set). We only show those molecules where the geometry change is significant. The algebraic dihedral angle ($\angle 123$) is formed by three ordered bonds: bonds 1 and 3 are those connected by the rounded line drawn in the picture, and bond 2 is the one lying between them.

benzene ($705 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁵¹ Additional calculations are necessary in order to derive the structure of the ions $m/z = 106$ and 105.

4.2.8. Phthalic acid, $C_8H_6O_4$. In the atmosphere, phthalic acid is a major oxidation product of indene, according to smog chamber experiments.⁶⁷ The 15 eV PI mass spectrum shows four ions, with $m/z = 166, 148, 104,$ and 76. As discussed in section 2, the 15 eV PI mass spectrum also contains mass peaks from benzoic acid, formed by thermal decomposition of phthalic acid inside the ionization region (mainly $m/z = 122$ and 105; not listed in Table 1).

The PIMS ionization energy measured for this compound is $9.42 \pm 0.03 \text{ eV}$ (cf. Figure 9a,b). We deduce $\Delta_f H(\text{phthalic acid}^+) = 257.6 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$. No gas phase ion energetics data are available for this compound in the literature. We note however, that the IEs of the isomers 1,3- and 1,4-benzenedicarboxylic acid can be found in ref 51 (9.98 ± 0.2 and $9.86 \pm 0.2 \text{ eV}$, respectively). As is the case for *o*-tolualdehyde, the substituent in the ortho position reduces the IE by several hundred millielectronvolts. Theoretical work is in progress to understand this considerable shift.

The appearance energy of the $m/z = 148$ ion has been determined to be $AE = 10.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ (ion yield curve not shown). This ion is probably formed by loss of a water molecule from the parent cation to give rise to the formation of a phthalic anhydride cation ($C_8H_4O_3^+$). However, we cannot exclude that our $m/z = 148$ mass peak might be, at least in part, due to ionization of neutral phthalic anhydride formed by thermal dehydration of phthalic acid in the ionization region ($IE_{\text{vert}}(\text{phthalic anhydride}) = 10.25 \pm 0.05 \text{ eV}$ ⁷³).

Additional loss of CO_2 and CO produces the ions $m/z = 104$ and 76. The ion yield curves of these two ions have not been measured. The $m/z = 104$ ion is visible in a zero-order mass spectrum (plus LiF filter); its AE has thus to be below 11.8 eV.

4.3. Ab Initio Calculations of Adiabatic Ionization Energies. **4.3.1. Geometries.** The geometries were optimized with B3LYP functional and the three above-mentioned basis sets.

The stationary points were all minima. In Figure 10 we show results obtained with the B3LYP/6-311++G** basis set, which are quite similar to those obtained with the other two basis sets. We only show those molecules where the geometry change from the neutral to the cation is significant, i.e., 2-methylstyrene, 2-methylphenol, and phthalic acid.

For the following systems the carbon backbone was found to be nearly planar, both for the neutral and for the cationic system: *o*-tolualdehyde, 2-methylphenol, phthalic anhydride, *o*-toluic acid, phthalaldehyde, indene, and *o*-xylene. In neutral 2-methylstyrene the (trans) vinyl substituent is slightly inclined out of the cycle plane, whereas in the cationic form the vinyl group is coplanar with the cycle. In neutral phthalic acid, the carbonyl oxygen of the first acid function, which is inclined with respect to the cycle plane by 131.2° , is slightly hydrogen-bonded ($d_{\text{O-H}} = 3.33 \text{ \AA}$) with the hydroxide of the second acid function being also inclined with respect to the cycle plane, by 23.3° . In cationic phthalic acid the inclination of the first acid function is even more pronounced, now being almost perpendicular to both the cycle and the second acid function which is almost coplanar to the cycle.

4.3.2. Adiabatic Ionization Energies. All numerical results for the adiabatic ionization energies are reported in Table 3. First, it should be noted that the B3LYP ZPE corrections are very close ($\Delta < 15 \text{ meV}$) for the neutral molecule and its respective adiabatic cation in the following cases: 2-methylstyrene 2-methylphenol, phthalic acid, and indene (cf. Table 3). On the other hand, for *o*-tolualdehyde, phthalic anhydride, *o*-toluic acid, phthalaldehyde, and *o*-xylene, the ZPE correction for the neutral and the cation can differ by up to 100 meV. We conclude that neglecting the ZPE for this kind of molecules, as proposed in ref 39 for nucleobases, could be a significant source of error. In the present work, the ZPE corrections were taken into account at the B3LYP level of the calculations.

Clearly, a more important factor acting on the accuracy of the IE values is the choice of (a) the method for the single point energy calculation and (b) the basis set. The significant variation of the calculated IE which we observe when changing method and basis set (up to several hundred millielectronvolts, cf. Table 3) actually underlines the importance of studying the convergence of the calculations in order to get confidence in the results.

4.3.2.1. Method Comparison for the Calculation of Adiabatic Ionization Energies: Density Functional Theory. B3LYP density functional often gives quite reasonable results for the ionization energies. The deviation with respect to the experimental value is usually about 0.2 eV or better provided that the basis set is large enough (6-311++G** and cc-pVTZ are clearly better than 6-31G(d,p)). This indicates that polarization and diffuse functions are important. For phthalic acid the calculated deviations from the experiment are found to be larger (-0.31 and -0.42 eV). The reason for this is that the cation has two configurations with β - β spin interaction, with the following amplitudes at the CCSD(T)/6-311++G** level: 0.26 and -0.21 . This indicates a nonnegligible multireference character which is known to be a challenge for density functionals as well as for wave-function-based single reference methods used in the present work. To a smaller extent, in cationic *o*-tolualdehyde, two configurations show evidence of α - α and β - β spin interactions, with amplitudes 0.11 and 0.11, respectively. In cationic 2-methylstyrene, one configuration shows α - α spin interaction, with an amplitude of 0.10.

4.3.2.2. Method Comparison for the Calculation of Adiabatic Ionization Energies: Wave Function Methods. In order to further improve these results in a systematic way, we investigated the

TABLE 3: Calculated Zero Point Energies (ZPEs) and Adiabatic Ionization Energies (IEs), in eV^a

Zero Point Energies (ZPEs)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
2-methylstyrene		o-tolualdehyde			2-methylphenol			phthalic acid			phthalic anhydride			o-toluic acid			phthalaldialdehyde			indene			o-xylene																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C	N	C																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
4.391	4.376	3.751	3.668	3.605	3.6	3.551	3.506	2.814	2.704	3.914	3.836	3.245	3.163	3.824	3.818	4.246	4.182	4.364	4.35	3.726	3.644	3.582	3.579	3.528	3.486	3.887	3.81	3.805	3.798	4.220	4.153	4.375	4.364	3.735	3.653	3.591	3.589	3.536	3.496	2.812	2.712	3.9	3.823	3.233	3.155	3.816	3.809	4.229	4.17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
Adiabatic Ionization Energies (IEs)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
2-methylstyrene		o-tolualdehyde			2-methylphenol			phthalic acid			phthalic anhydride			o-toluic acid			phthalaldialdehyde			indene			o-xylene																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.	IE	Dev.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
7.707	-0.46	8.704	-0.046	7.768	-0.392	8.765	-0.655	9.823	-0.427	8.578	-0.352	8.989	-0.221	7.593	-0.457	8.093	-0.377	7.974	-0.20	8.964	0.214	8.070	-0.09	9.114	-0.306	10.112	-0.138	8.845	-0.085	9.265	0.055	7.862	-0.188	8.319	-0.151	7.941	-0.23	8.909	0.159	7.997	-0.163	8.997	-0.423	10.030	-0.22	8.793	-0.137	9.155	-0.035	7.825	-0.225	8.295	-0.175	8.476	0.31	9.674	0.924	8.307	0.147	10.024	-0.226	9.002	0.072	9.283	0.073	8.412	0.362	8.461	-0.009	7.896	-0.27	9.049	0.30	7.929	-0.231	9.863	-0.387	8.759	-0.171	9.019	-0.191	7.799	-0.251	8.229	-0.241	7.911	-0.26	8.792	0.042	7.809	-0.351	9.160	-0.26	9.814	-0.436	8.661	-0.269	8.781	-0.429	7.693	-0.357	8.187	-0.283	8.081	-0.09	9.087	0.337	9.793	-0.187	9.291	-0.129	9.745	-0.505	8.671	-0.259	9.725	0.515	7.963	-0.087	8.145	-0.325	7.632	-0.54	8.652	-0.10	7.694	-0.466	9.133	-0.287	9.641	-0.609	8.505	-0.425	9.551	0.341	7.489	-0.561	7.992	-0.478	7.977	-0.19	8.974	0.224	9.119	-0.301	9.690	-0.56	8.589	-0.341	9.750	0.54	7.838	-0.212	8.092	-0.378	7.750	-0.42	8.672	-0.078	7.710	-0.45	8.993	-0.427	9.694	-0.556	8.514	-0.416	9.680	0.47	7.614	-0.436	8.053	-0.417	7.834	-0.34	8.731	-0.019	7.760	-0.40	8.950	-0.47	9.731	-0.519	8.567	-0.363	9.361	0.151	7.676	-0.374	8.110	-0.36	8.814	0.64	9.922	1.172	8.647	0.487	10.569	0.319	9.326	0.40	9.502	0.292	8.757	0.707	8.768	0.30	8.258	0.09	9.348	0.60	8.291	0.131	9.629	0.209	10.272	0.022	9.085	0.155	9.231	0.021	8.162	0.112	8.540	0.07	8.235	0.06	9.100	0.35	8.163	0.084	10.126	-0.124	8.990	0.06	8.978	-0.232	8.028	-0.022	8.485	0.015	8.366	0.20	9.340	0.59	8.251	0.091	9.429	0.009	10.005	-0.245	8.937	0.007	9.916	0.706	8.250	0.2	8.400	-0.07	7.940	-0.23	8.899	0.149	8.000	-0.16	9.274	-0.146	9.899	-0.351	8.772	-0.158	9.741	0.531	7.795	-0.255	8.251	-0.219	8.247	0.08	9.216	0.466	8.126	-0.034	9.257	-0.163	9.952	-0.30	8.851	-0.079	9.944	0.734	8.112	0.062	8.339	-0.131	8.064	-0.11	8.922	0.172	8.014	-0.146	9.138	-0.282	9.952	-0.30	8.779	-0.151	9.873	0.663	7.903	-0.147	8.299	-0.171	8.152	-0.02	9.011	0.261	8.087	-0.073	9.274	-0.146	10.020	-0.23	8.860	-0.07	9.570	0.36	8.382	-0.088	8.902	0.73	10.689	1.939	8.745	0.585	9.929	0.509	10.453	0.20	8.436	0.506	9.557	0.347	8.858	0.808	8.893	0.423	8.353	0.18	10.063	1.313	8.383	0.223	9.696	0.276	10.285	0.035	9.195	0.265	9.296	0.086	8.276	0.226	8.666	0.196	8.305	0.14	9.211	0.461	8.239	0.079	9.562	0.142	10.218	-0.032	9.080	0.15	9.041	-0.169	8.109	0.059	8.599	0.129	8.17 ± 0.03	8.75 ± 0.03	8.16 ± 0.03	8.42 ± 0.03	10.25 ± 0.05^b	8.93 ± 0.02	8.93 ± 0.02	9.21 ± 0.03	8.05 ± 0.03	8.47 ± 0.03

^a The neutral's ZPE values are in bold (columns N); the cation's ZPE values are in italics (columns C). The calculated IEs are in bold. Their deviations with respect to the present work experimental data are given in italics (Dev.). ^b Reference 73.

IE calculations with wave function methods, by increasing gradually the complexity in the following order: MP2 < MP3 < MP4 \leq CCSD < CCSD(T). As a general trend, we found that, for a given basis set, the discrepancy with the experiment is decreasing (in algebraic value) with the level of the method. The exception is phthalaldehyde, where the deviation using the UMP3 method is much larger than when using UMP2, thus showing a nonmonotonic behavior of the perturbation series. Moreover, the sign of the discrepancy with respect to the experiment was sometimes found to vary by increasing the level of the method for a given basis set, which can be understood by the fact that no variational principle is available for the IEs, and that the convergence of the results has not been fully reached.

The UMP2 results overestimate seriously the IEs due to spin contamination of the cation. A similar conclusion was drawn for DNA/RNA bases, which contain aromatic rings as well, in the work reported in refs 74 and 75. Our deviation to the experiment can reach up to 0.71 eV (indene), versus 0.80 eV in ref 74 and 0.9 eV in ref 75. We point out the exception of *o*-tolualdehyde in our case, where the discrepancy can be as large as 1.94 eV even though this error is reduced significantly by improving the method.

As is the case in the work presented in refs 74 and 75, the spin contamination error could be significantly reduced by using the projection technique of Schlegel³⁴ (to 0.02–0.21 eV in our case with PMP2/6-311++G**). We still mention the exception of *o*-tolualdehyde, where the PMP2 error (0.60 eV) remains large in those conditions, even if it has been greatly reduced with respect to the UMP2 method (1.17 eV).

The restricted open-shell (ROHF) reference wave function was used as a possible alternative. It was found to improve the results yielding 0.00–0.23 eV deviation from the experiment, depending on the molecule (cf. Table 3, ROMP2/6-311++G**). Similar trends were obtained by Cauët et al.³⁹ We still keep the exception of *o*-tolualdehyde ranging outside the mentioned error regime, i.e., 0.35 eV error.

It is noteworthy that projected second-order results are often better than projected third-order results (see, for example, PMP3/6-311++G** yielding relatively large errors, from –0.255 to 0.53 eV). The MP4/6-311++G** results (–0.163 to 0.73 eV error domain) are sometimes an improvement with respect to MP3, and sometimes a deterioration, depending on whether the IE of the considered molecule was located above or below the experimental value at third order. The same applies to the CCSD (–0.282 to 0.66 eV error domain) and CCSD(T) methods (–0.146 to 0.36 eV) where the improvement with respect to MP4 is not systematic.

4.3.3. Basis Set Effects. Density functionals are known to converge relatively fast with the basis set. This is also the case in our calculations (cf. Table 3). Concerning wave function calculations, however, the convergence with the basis set is not so fast. It can be concluded, by inspection of the results, that the convergence has not been achieved for the systems presently studied with the 6-311++G** basis set. This is of course due to a practical limitation: the large number of electrons (58–86), combined with the high scaling of the methods used (N^5 for MP2 to N^7 for CCSD(T), N being proportional to the size of the system). As a consequence, a close agreement with the experimental data will only be obtained through favorable error cancelations. It can be seen that the results are poor if the basis set is too small (6-31G(d,p)), especially when the method is of high level (CCSD(T)). Thus, if the basis set is small, it is not of much use to refine the method too much. In conclusion, one

has to find a balance between the size of the basis and the level of the method.

For the molecules under study here, the results with the 6-31G(d,p) basis set are clearly not good enough, whereas they are significantly better with the 6-311++G** basis set which contains diffuse, and additional polarization functions. Indeed, going from CCSD(T)/6-31G(d,p) to CCSD(T)/6-311++G** yields the following significant improvements: for 2-methylstyrene, from –0.34 to –0.02 eV deviation from experiment; for 2-methylphenol, from –0.4 to –0.073 eV; for phthalic acid, from –0.47 to –0.146 eV; for *o*-toluic acid, from –0.363 to –0.07 eV; for phthalic anhydride; from –0.519 to –0.23 eV; and for indene, from –0.374 to –0.058 eV. On the contrary, when applying the CCSD(T) method to *o*-tolualdehyde, the basis set should not be too large: 6-31G(d,p) yields –0.02 eV whereas the same method with the 6-311++G** basis set yields 0.26 eV deviation from the experiment. For phthalaldehyde (deviation from experiment from 0.15 to 0.36 eV), perturbations show up a nonmonotonic behavior when going from one order to the next one, and this effect is even amplified by enlarging the basis set from 6-31G(d,p) to 6-311++G**. By contrast, this behavior was found to disappear with the STO-3G minimal valence basis set which is otherwise unfortunately too poor to get quantitative agreement with the experiment, suggesting that the presence of diffuse functions might be the cause of the convergence problems that are presently encountered.

We conclude that, as a rule, second-order Møller–Plesset perturbations perform relatively well to predict the experimental IEs provided that a sufficiently large basis set is used (6-311++G** and cc-pVTZ, for example) and one has corrected for spin contamination, preferably with the ROMP2 formalism. The more expensive unrestricted coupled-cluster methods are normally expected to give even better results. However, there is no improvement in cases where the single reference perturbation series either does not converge satisfactorily (phthalaldehyde with CCSD(T)/6-311++G**) or is still not converged at the present highest level of calculations (phthalic anhydride with CCSD(T)/6-311++G**).

5. Conclusion

Photoionization mass spectrometry (PIMS) in connection with synchrotron radiation has been used to study the VUV photoionization (7–15 eV) of three anthropogenic volatile organic compounds (AVOCs), *o*-xylene, 2-methylstyrene, and indene, as well as five of their atmospheric degradation products: *o*-tolualdehyde, *o*-toluic acid, 2-methylphenol, phthalaldehyde, and phthalic acid. The aim of our study was to measure and/or calculate relevant thermodynamic data, such as ionization energies, fragment appearance energies, and heats of formation, hitherto unknown for the observed parent and fragment ions. Moreover, we analyzed the VUV degradation pathways of the molecules under investigation.

In the experimental part of our study, the following results have been obtained: Ionization and fragmentation appearance energies have been measured with single photon ionization. This ionization technique has never been used in the past for seven of the eight compounds under study in this work. Single photon ionization is known for high ionization cross sections in the VUV, and is thus specially adapted to measure IE and AE thresholds. The obtained values are mostly lower than those obtained from earlier electron impact ionization measurements. For two molecules (phthalic acid and phthalaldehyde), the IE was not known at all before. The measured IEs are also in good agreement with IEs determined from PES. The results enabled

us to calculate apparent heats of formation of parent and fragment ions. For the latter, we compared their $\Delta_f H^{\text{app}}$ values to literature data, when available, and in several cases, chemical structures have been proposed for the ions and related fragmentation pathways have been suggested or confirmed. For many ionic fragmentation reactions, no AE measurements had been carried out before.

In the theoretical part of our study, we performed intensive quantum chemical calculations, on (i) the adiabatic ionization energies of the molecules studied experimentally (including also phthalic anhydride) and (ii) the heats of formation of the neutral molecules:

(i) Adiabatic ionization energies have been calculated with the aim to find the best computational method to calculate IEs for the species under study and to predict them for chemically related molecules. To our opinion, it is clear from the literature that there is no general, “state-of-the-art” method to compute first ionization energies from ab initio quantum chemical calculations, applicable for every kind of molecule. Rather, for each type of molecular system, the best method has to be found by means of careful theoretical studies.

As a general conclusion, for the molecules under study here and chemically related species, we recommend second-order Møller–Plesset perturbations with large basis sets (6-311++G** and cc-pVTZ), corrected for spin contamination with the ROMP2 formalism. The more expensive unrestricted coupled-cluster methods do not give a significant further improvement at the present highest level of calculations (CCSD(T)/6-311++G**). A ZPE correction has to be included, too.

(ii) Heats of formation have been calculated with the aim to verify the accuracy of “state-of-the-art” methods (G2MP2, G3B3) for the molecules investigated here. G2B2 and G3B3 methods are rarely used for molecules of the size of those studied in this paper. According to our results, these methods can indeed be used for small aromatic molecules carrying methyl, hydroxy, aldehyde, or acid functions, once a deviation of up to 5 kJ mol⁻¹ from the true value is acceptable. We have used the calculated heats of formation for analyzing the thermochemistry of ionic fragmentation reactions in cases where an experimental value was not available.

As has been demonstrated in the discussion, the thermochemical analysis of a fragmentation reaction often permits constructive conclusions as to the identity of the neutrals and ionic fragments. In the future we intend to calculate also heats of formation of neutral and cationic fragments produced in dissociative ionization. Those are often open-shell species and thus calculation is a priori more difficult, but would help certainly to further clarify fragmentation pathways.

Experimental and theoretical results from this study are important with respect to the analytical chemistry of the compounds. They will help (1) to assign mass peaks from photoionization mass spectrometry experiments relying on monochromatic radiation and (2) in the analysis and comprehension of online mass spectra of complex mixtures of environmental importance, such as atmospheric aerosols. Furthermore, research groups studying SOA formation can use the theoretical methods proposed here to predict IEs and $\Delta_f H$ values when needed for the interpretation of online mass spectra.

Acknowledgment. The PIMS experimental studies were performed at the BESSY II synchrotron radiation facility in Berlin, Germany. We thank Dr. Gerd Reichardt for excellent support during the beam-time periods. This work was supported by the BESSY IA-SFS program. The following calculation

facilities are acknowledged for generous allocation of calculation time: Centre de Calculs Recherche et Enseignement (CCRE), Université Pierre et Marie Curie (Paris); Direction Informatique (DI), Université Paris-Sud (Orsay, France); Institut du Développement et des Ressources Informatiques (IDRIS) (Orsay, France); Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) (Montpellier, France). The authors wish to thank Dr. Sydney Leach (Observatoire de Paris-Meudon) and Prof. Dr. Attila G. Császár (Eötvös Loránd University, Budapest) for helpful discussions.

Note Added after ASAP Publication. This paper was published ASAP on May 21, 2008. A misspelled author name was corrected. The revised paper was reposted on June 5, 2008.

References and Notes

- (1) Jaenicke, R. *Global Aerosols*. In *Observed Global Climate*; Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group V: Geophysics, Vol. 6; Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, 2005.
- (2) *Climate Change 2007—The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)*; Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
- (3) Putaud, J. P.; Raes, F.; Van Dingenen, R.; Brüggemann, E.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hüglin, C.; Laj, P.; Lorbeer, G.; Maenhaut, W.; Mihalopoulos, N.; Müller, K.; Querol, X.; Rodriguez, S.; Schneider, J.; Spindler, G.; ten Brink, H.; Tørseth, K.; Wiedensohler, A. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 2579.
- (4) Andreae, M. O.; Crutzen, P. J. *Science* **1997**, *276*, 1052.
- (5) Schauer, J. J.; Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 3837.
- (6) Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou, E. G.; Wilson, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1053.
- (7) Tsigaridis, K.; Kanakidou, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 1849.
- (8) Volkamer, R.; Jimenez, J. L.; San Martini, F.; Dzepinal, K.; Zhang, Q.; Salcedo, D.; Molina, L. T.; Worsnop, D. R.; Molina, M. J. *Geophys. Res. Lett.* **2006**, *33*, L17811.
- (9) Rissanen, T. R.; Hyötyläinen, T.; Kallio, M.; Kronholm, J.; Kulmala, M.; Riekkola, M.-J. *Chemosphere* **2006**, *64*, 1185.
- (10) Böge, O.; Miao, Y.; Plewka, A.; Herrmann, H. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 2501.
- (11) Chiappini, L.; Carrasco, N.; Temine, B.; Piquet-Varrault, B.; Durand-Jolibois, R.; Wenger, J. C.; Doussin, J. F. *Environ. Chem.* **2006**, *3*, 286.
- (12) Alfara, M. R.; Paulsen, D.; Gysel, M.; Garforth, A. A.; Dommen, J.; Prévôt, A. S. H.; Worsnop, D. R.; Baltensperger, U.; Coe, H. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 5279.
- (13) Huang, M.; Zhang, W.; Hao, L.; Wang, Z.; Zhao, W.; Gu, X.; Guo, X.; Liu, X.; Fang, L. *J. Atmos. Chem.* **2007**, *58*, 237.
- (14) Woods, E., III; Smith, G. D.; Dessiaterik, Y.; Baer, T.; Miller, R. E. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2317.
- (15) Bente, M.; Adam, T.; Ferge, T.; Gallavardin, S.; Sklorz, M.; Streibel, T.; Zimmermann, R. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *258*, 86.
- (16) Erdmann, N.; Dell'Acqua, A.; Cavalli, P.; Grüning, C.; Omenetto, N.; Putaud, J. P.; Raes, F.; Van Dingenen, R. *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, *39*, 377.
- (17) Vogt, R.; Kirchner, U.; Scheer, V.; Hinz, K. P.; Trimborn, A.; Spengler, B. *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 319.
- (18) (a) Mysak, E. R.; Wilson, K. R.; Jimenez-Cruz, M.; Ahmed, M.; Baer, T. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 5953. (b) Grimm, M.; Langer, B.; Schlemmer, S.; Lischke, T.; Becker, U.; Widra, W.; Gerlich, D.; Flesch, R.; Rühl, E. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 066801. (c) Shu, J.; Wilson, K. R.; Ahmed, M.; Leone, S. R.; Graf, C.; Rühl, E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034707. (d) Wilson, K.; Zou, S.; Shu, J.; Rühl, E.; Leone, S. R.; Schatz, G. C.; Ahmed, M. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2014.
- (19) Gloaguen, E.; Mysak, E. R.; Leone, S. R.; Ahmed, M.; Wilson, K. R. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *258*, 74.
- (20) Jochims, H.-W.; Schwell, M.; Baumgärtel, H.; Leach, S. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 263.
- (21) Schwell, M.; Dulieu, F.; Gée, C.; Jochims, H.-W.; Chotin, J. L.; Baumgärtel, H.; Leach, S. *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 261.
- (22) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.;

- Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (23) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
 (24) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
 (25) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
 (26) Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **1977**, *11*, 149.
 (27) Pople, J. A.; Binkley, J. S.; Seeger, R. *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **1976**, *10*, 1.
 (28) Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 91.
 (29) Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35.
 (30) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
 (31) Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer, H. F., III *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7382.
 (32) Scuseria, G. E.; Schaefer, H., III *F. J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
 (33) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
 (34) Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530.
 (35) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
 (36) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
 (37) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
 (38) Dunning, T. H., Jr *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
 (39) Cauët, E.; Dehareng, D.; Liévin, J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9200.
 (40) Sponer, J.; Hobza, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3161.
 (41) Wintjens, R.; Biot, C.; Rooman, M.; Liévin, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6249.
 (42) Cauët, E.; Rooman, M.; Wintjens, R.; Liévin, J.; Biot, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 472.
 (43) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.
 (44) Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
 (45) Nicolaidis, A.; Radom, L. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 759.
 (46) Hehre, W. J.; Radom, L.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
 (47) Raghavachari, K.; Stefanov, B. B.; Curtiss, L. A. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 555.
 (48) Baer, T.; Mayer, P. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 103.
 (49) Chupka, W. A. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 191.
 (50) Jochims, H. W.; Rühl, E.; Baumgärtel, H.; Tobita, S.; Leach, S. *Astrophys. J.* **1994**, *420*, 307.
 (51) Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebmann, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. Gas phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
 (52) Raghavachari, K.; Stefanov, B. B.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6764.
 (53) Notario, R.; Castano, O.; Abboud, J.-L. M.; Gomperts, R.; Frutos, L. M.; Palmeiro, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9011.
 (54) (a) Dunietz, B. D.; Murphy, R. B.; Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1921. (b) Parthiban, S.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6014. (c) Tajiri, A.; Szalay, P. G.; Csaszar, A. G.; Kallay, M.; Gauss, J.; Valeev, E. F.; Flowers, B. A.; Vazquez, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599.
 (55) <http://webbook.nist.gov>.
 (56) Watanabe, K. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 542.
 (57) Loudon, A. G.; Mazengo, R. Z. *Org. Mass Spectrom.* **1974**, *8*, 179.
 (58) Maier, J. P.; Turner, D. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 196.
 (59) Prosen, E. J.; Gilmont, R.; Rossini, F. D. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1945**, *34*, 65.
 (60) Akopyan, M. E.; Vilesov, F. I. *Khim. Vys. Energ.* **1968**, *2*, 107.
 (61) Nounou, P. *J. Chim. Phys.* **1966**, *63*, 994.
 (62) Köppel, C.; Schwarz, H.; Bohlmann, F. *Org. Mass Spectrom.* **1974**, *8*, 25.
 (63) Schwarz, H.; Bohlmann, F. *Org. Mass Spectrom.* **1973**, *7*, 395.
 (64) Occolowitz, J. L.; White, G. L. *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 997.
 (65) Rakita, P. E.; Hoffmann, M. K.; Andrews, M. N.; Bursley, M. M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 213.
 (66) Güsten, H.; Klasinc, L.; Rušćić, B. *Z. Naturforsch., A* **1976**, *31*, 1051.
 (67) Chiappini, L. Ph.D. Thesis, University of Paris Diderot, 2006.
 (68) Atkinson, R. S.; Aschmann, M.; Arey, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 77.
 (69) Russel, D. H.; Freiser, B. S.; McBay, E. H.; Canada, D. C. *Org. Mass Spectrom.* **1983**, *18*, 474.
 (70) Selim, E. T. M.; Fahmey, M. A.; Ghonime, H. S. *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 55.
 (71) Maier, J. P.; Turner, D. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 521.
 (72) Meeks, J.; Wahlborg, A.; McGlynn, S. P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1981**, *22*, 43.
 (73) Galasso, V.; Colonna, F. P.; Distefano, G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, *10*, 227.
 (74) Crespo-Hernandez, C. E.; Arce, R.; Ishikawa, Y.; Gorb, L.; Leszczynsky, J.; Close, D. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6373.
 (75) Roca-Sanjuán, D.; Rubio, M.; Merchán, M.; Serrano-Andrés, L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 84302.
 (76) Yaws, C. L.; Chiang, P.-Y. *Chem. Eng.* **1988**, *95*, 81.
 (77) Colomina, M.; Jimenez, P.; Roux, M. V.; Turrión, C. *An. Quim.* **1986**, *82*, 126.
 (78) Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*; Hemisphere Publishing Corp.: New York, 1984.
 (79) Chase, M. W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *Monogr. 9*, 1–1951.
 (80) Tsang, W. In *Energetics of Organic Free Radicals*; Martinho Simoes, J. A., Greenberg, A., Liebman, J. F., Eds.; Blackie Academic and Professional: London, U.K., 1996.
 (81) Chickos, J. S.; Acree, W. E., Jr *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 537.

III.2 L'instrument SPLAM : développement, calibration, caractérisation des performances et expériences de validation

Outre les expériences présentées dans le paragraphe précédent, ces travaux de thèse ont principalement été dédiés au développement du spectromètre de masse à aérosols SPLAM. Les deux premières parties de ce manuscrit ont permis de comprendre que le développement de l'instrument SPLAM a pour objectif l'analyse spécifique de la fraction organique des aérosols et plus précisément des aérosols organiques secondaires. Ainsi, tout au long des paragraphes suivants, nous allons décrire les choix technologiques et les spécifications techniques établis lors de sa conception ainsi que les méthodes mise en œuvre pour sa caractérisation et sa calibration. Les toutes premières expériences de validation de l'instrument seront également présentées pour ses différents modes d'utilisation.

L'instrument SPLAM est constitué de quatre parties (Fig.III.10 ; Fig.III.11A,B). La première (1) concerne le système de lentilles aérodynamiques (ALS, *Aerodynamic Lens System*) permettant d'introduire et de focaliser les particules à l'intérieur du système sous vide. Il est utile de rappeler que les ALS constituent actuellement le système le plus performant pour obtenir un faisceau de particules très peu divergent avec une transmission plus grande que les orifices ou les capillaires (II.2.1). Une fois introduites, les particules passent successivement dans deux chambres de pompage différentiel avant d'arriver dans la chambre de détection optique qui constitue la deuxième partie (2). Cette détection optique a été basée sur l'utilisation de deux faisceaux laser placés successivement sur le trajet du faisceau de particules (II.3.2, configuration C) afin d'associer une information en taille la plus précise possible à l'analyse d'un aérosol polydispersé. En aval de cette détection, les particules entrent au sein de la troisième partie (3) constituée d'une région de vaporisation/ionisation où elles seront vaporisées et ionisées par un rayonnement laser.

Dans l'objectif de rendre l'instrument SPLAM versatile, trois méthodes de vaporisation/ionisation ont été intégrées (Fig.III.10). Ces dernières correspondent à la vaporisation/ionisation simultanée d'une particule (mode LDI), à la vaporisation/ionisation découplée (mode L2DI) ainsi qu'à la prévaporisation thermique (mode thermodésorption). Seuls les modes LDI et thermodésorption ont à ce jour été adaptés à l'instrument et caractérisés. La troisième méthode, à savoir la L2DI, n'a pas fait l'objet d'une complète caractérisation dans le cadre de ces travaux de thèse.

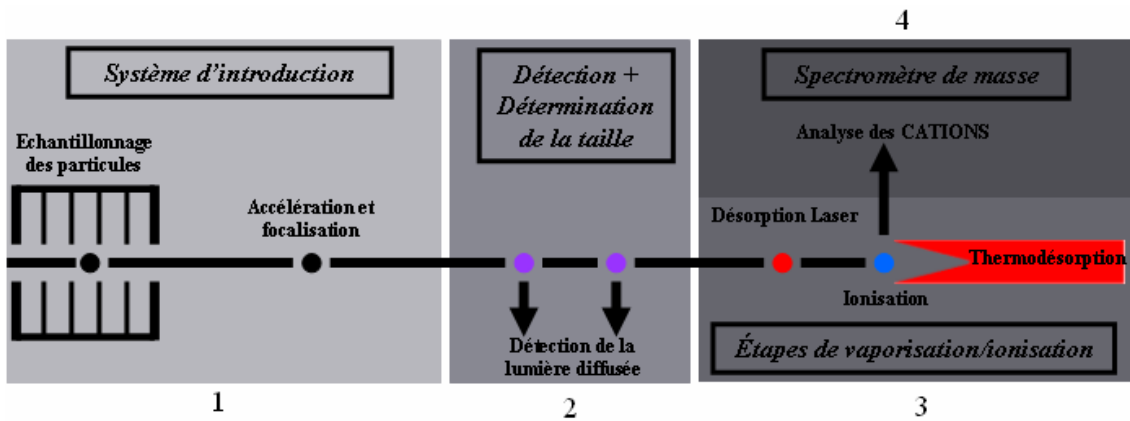
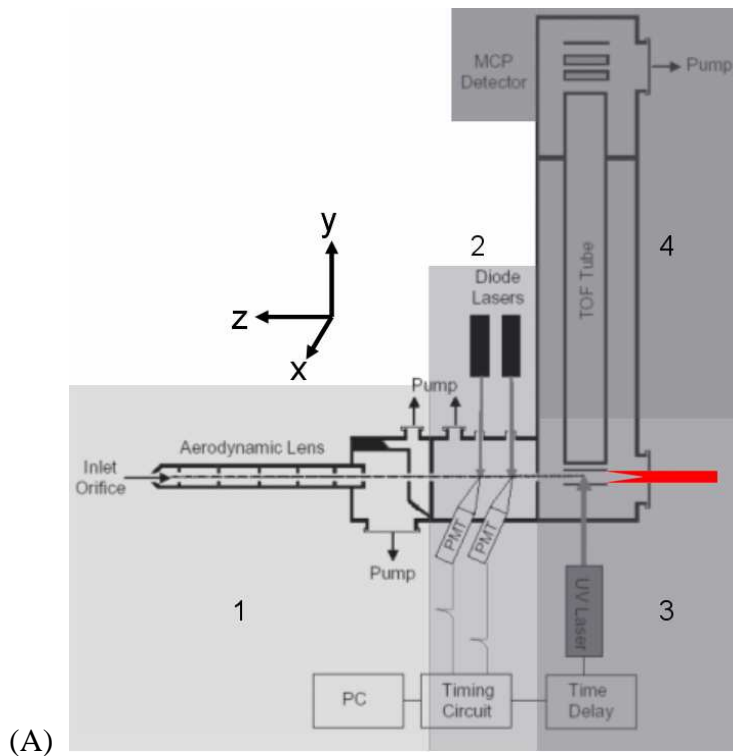
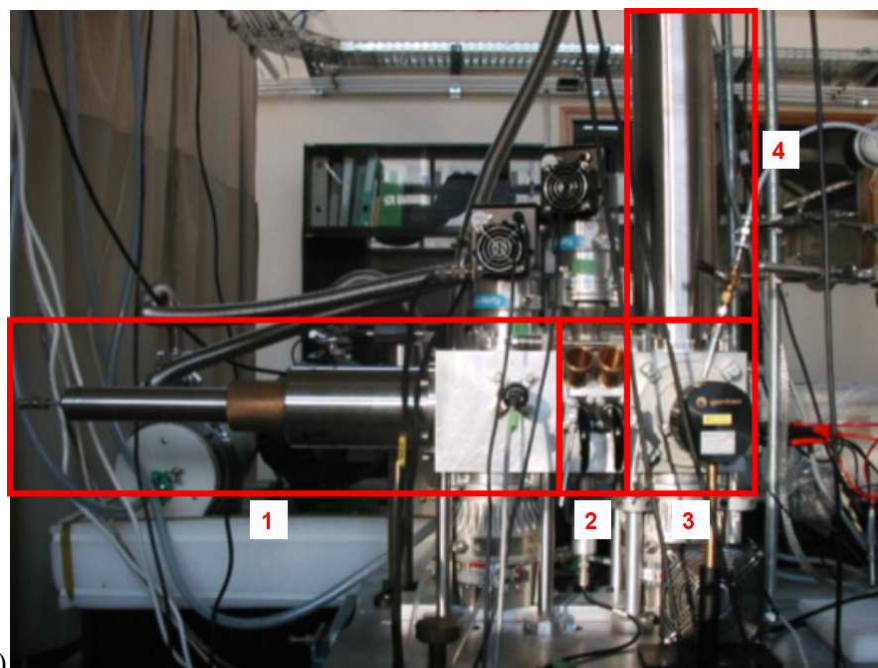


Figure III.10 : Configuration et modes de fonctionnement de l'instrument SPLAM

Les ions formés à l'étape 3 sont finalement analysés par un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) qui constitue la quatrième partie de SPLAM (4) et qui permet d'accéder à l'analyse de l'ensemble des cations produits lors du processus de vaporisation/ionisation d'une particule. Par la suite nous parlerons de l'axe « z » comme étant l'axe correspondant au faisceau de particules horizontal, de l'axe « y » comme étant l'axe vertical du TOF-MS et de l'axe « x » comme étant l'axe du faisceau laser d'ionisation (axe horizontal et perpendiculaire au faisceau de particules) (Fig.III.11A).





(B)

Figure III.11 : Schéma (A) et photographie (B) de l'instrument SPLAM constitué de quatre parties : (1) système de lentille aérodynamique et pompage différentiel, (2) détection optique (configuration C), (3) région de vaporisation/ionisation, (4) spectromètre de masse à temps de vol.

Pour chacune de ces étapes, une description technique détaillée sera fournie. Les méthodologies de calibration seront exposées et les performances seront présentées et discutées au vu des objectifs définis à la fin de la partie II. De plus, un paragraphe présentera le couplage de ces différentes étapes permettant le fonctionnement de l'instrument. Finalement, les résultats des expériences de validation seront présentés et discutés pour les deux modes d'utilisation développés au cours de ce travail.

III.2.1 Le système d'introduction des particules

L'utilisation des ALS tend à être commune à la plupart des spectromètres de masse à aérosols. Ce système d'introduction a été choisi pour l'instrument SPLAM en raison de leur capacité à transmettre une large gamme de diamètre de particules sous la forme d'un faisceau ayant une très faible divergence tout en leur donnant des vitesses proportionnelles à leurs diamètres.

III.2.1.1 Détermination des dimensions du système de lentilles aérodynamiques

De préalables modélisations ont été effectuées grâce au modèle de Xiaoliang Wang et de Peter McMurry (Wang et McMurry, 2006a) afin de déterminer les dimensions du système de lentilles aérodynamiques à usiner. Ce modèle, développé par une des équipes précurseur dans ce domaine, est téléchargeable librement sur le site personnel de Xiaoliang Wang (Wang, 2008b) et offre la possibilité de dessiner et de tester un tel système. Les données d'entrée pour ce modèle sont :

- La gamme de diamètres de particules à focaliser : nous avons vu en partie II (II.2.1) que l'introduction des particules de diamètres inférieurs à 100 nm est difficilement réalisable. De plus, le diamètre des AOS produits en chambre de simulation n'excède généralement pas 2 μm . C'est pourquoi nous avons choisi la gamme 100 – 2000 nm.
- La masse volumique des particules : nous avons choisi la masse volumique de particules de Polystyrene Latex (PSL) certifiées par le NIST (*National Institute of Standards and Technology*), soit 1050 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ étant donné que le système sera caractérisé a posteriori avec des particules de PSL. Cependant, nos résultats seront présentés en prenant en compte le diamètre aérodynamique dans le vide d_{aev} des particules dans le but de s'affranchir de cette donnée d'entrée (II.2.2).
- Le gaz porteur : dans le cadre de la caractérisation de la chambre de détection optique, les calibrations expérimentales seront effectuées avec un flux d'azote. C'est ce gaz qui est alors considéré comme gaz porteur dans ce modèle.
- Le nombre d'orifices a été choisi au vu du nombre moyen d'orifice des ALS présentés dans la littérature, soit cinq.
- La pression en amont de l'entrée correspond à la pression atmosphérique, soit $P = 101325 \text{ Pa}$.
- La pression à la sortie des lentilles doit être inférieure à 0,1 Pa (10^{-3} mbar) afin de se placer dans de bonnes conditions de transmission des particules au sein de

l'instrument. Nous avons donc choisi cette pression maximale comme donnée d'entrée.

→ Le débit volumique est défini par l'orifice d'entrée de diamètre df_0 et par la vitesse de pompage et fut estimé à $0,1 \text{ L.min}^{-1}$.

→ La température extérieure a été considérée comme étant égale à 298 K.

Après avoir renseigné l'ensemble de ces paramètres, le modèle nous a fourni les dimensions du système à usiner. L'ensemble des notations concernant ces dimensions est présenté à la figure III.12.

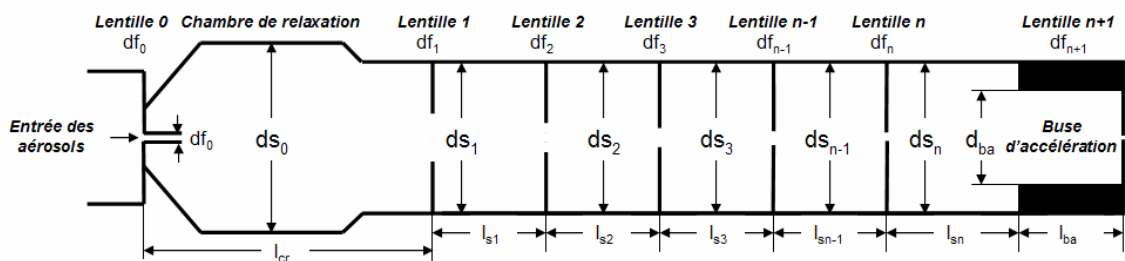


Figure III.12 : Schéma d'un système de lentille aérodynamiques : df_n , diamètre des orifices ; ds_0 , diamètre de la chambre de relaxation ; ds_n , diamètre du tube interne ; l_{s_i} , longueur des entretoises ; d_{ba} et l_{ba} , diamètre interne et longueur de la buse d'accélération.

Ainsi, l'entrée est constituée d'une connexion standard Ultra Torr de 6 mm et d'un trou d'entrée macroscopique de diamètre df_0 de 100 μm permettant de limiter le débit au sein des lentilles. La chambre de relaxation située en aval a un diamètre intérieur ds_0 de 40 mm sur une longueur l_{cr} de 245 mm.

Ce système est donc composé de cinq lentilles insérées dans un tube de diamètre intérieur ds_n de 28 mm. Les lentilles sont espacées entre elles d'une distance l_{s_i} de 60 mm. Leurs orifices ont pour diamètres df_n respectifs 6,93 (n = 1) ; 6,37 (n = 2) ; 5,69 (n = 3) ; 4,78 (n = 4) ; et 3,11 mm (n = 5). La sortie du système est composée d'une buse d'accélération de diamètre intérieur d_{ba} de 7 mm sur une longueur l_{ba} de 20 mm. Cette buse est placée à une distance $l_{sn} = 90$ mm de la dernière lentille n = 5. L'orifice de sortie possède un diamètre df_{n+1} de 2,47 mm.

III.2.1.2 Modélisations des performances

Il est important d'évaluer les performances du système de lentilles aérodynamiques de SPLAM à usiner dans le cadre de ce travail et dont les dimensions ont été théoriquement déterminées. Ces performances concernent les vitesses axiales terminales des particules, la divergence du faisceau de particules et l'efficacité de transmission en fonction du diamètre d_{aev} des particules. La détermination expérimentale du diamètre du faisceau de particules ainsi que l'efficacité de transmission se réalise par l'introduction de particules chargées à l'entrée des lentilles puis par leur détection grâce à une cage de Faraday couplée à un électromètre (Schreiner et al., 1999). Cependant, la caractérisation expérimentale des lentilles selon cette méthode n'a pas fait l'objet de travaux dans le cadre de cette thèse.

Seul le modèle précédemment présenté nous a permis d'estimer théoriquement ces performances à partir des dimensions obtenues. Par la suite, une partie de ces performances théoriques (vitesses axiales terminales des particules et efficacité de transmission) sera confrontée aux données expérimentales dans le cadre de la caractérisation et de la calibration de la détection optique (III.2.2.3).

III.2.1.2.α Modélisation de la divergence du faisceau de particules

La figure III.13A présente le diamètre modélisé du faisceau de particules de PSL tout au long de l'instrument SPLAM en fonction du diamètre aérodynamique dans le vide d_{aev} des particules. Les étapes représentées sont l'entrée de l'ALS, chaque lentille (référéncées par les numéros 1 à 5), la buse d'accélération (qui correspond à la sortie de l'ALS), la détection optique et le centre des plaques d'extraction du TOF-MS. Les distances « Buse d'accélération / Détection optique / TOF-MS » ont volontairement été présentées hors échelle. Le graphique B présenté dans l'encadré rouge correspond au zoom de la trajectoire des particules entre la buse d'accélération et le centre des plaques d'extraction du TOF-MS.

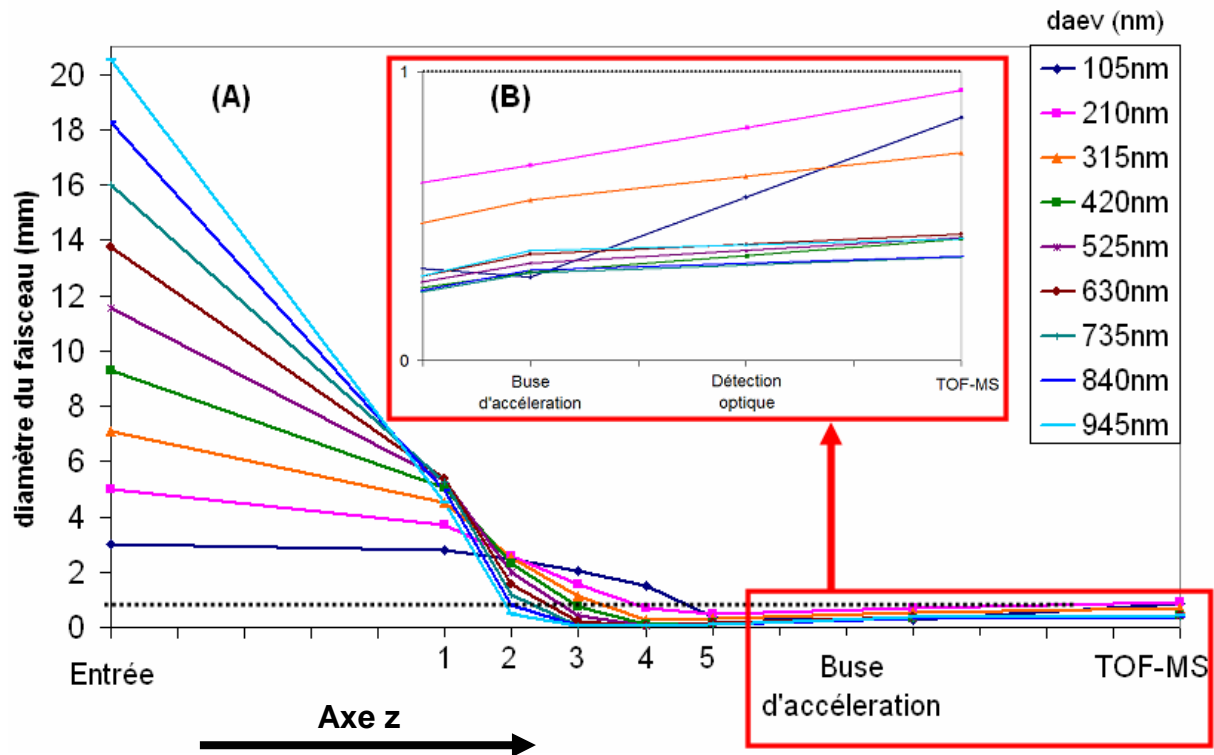


Figure III.13 : (A) -Diamètre modélisé du faisceau de particules tout au long du parcours des particules dans l'instrument SPLAM en fonction du diamètre aérodynamique dans le vide d_{aev} des particules, (B) Zoom des trajectoires des particules entre la buse d'accélération et le centre des plaques du TOF-MS.

Il apparaît alors que le faisceau de particules est inférieur au millimètre (ligne horizontale en pointillé noir) en aval de la lentille n°5 et ceci jusqu'au centre des plaques d'extraction du TOF-MS. La forte divergence après l'entrée et avant la première lentille est principalement causée par les turbulences provoquées par le prélèvement. Il est donc aisé de comprendre l'importance de la présence d'une chambre de relaxation en amont des lentilles afin de s'affranchir de ces perturbations (II.2.2).

La figure III.13B porte également une information essentielle : plus les particules sont petites ($d_{aev} < 400$ nm), plus leur divergence est importante au sein du faisceau de particules. Ainsi, un faisceau composé de fines particules possèdera un diamètre plus grand qu'un faisceau composé de grosses particules. A titre d'exemple, le faisceau de particules de diamètres aérodynamiques égaux à 200 nm possède un diamètre de 0,8 mm au sein de la chambre de détection optique tandis que le faisceau de particules de diamètres aérodynamiques de 600 nm possède un diamètre de 0,38 mm.

III.2.1.2.β Modélisation de la transmission du système de lentilles aérodynamiques

L'efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques a également été modélisée. Les figures III.14A et B présentent les résultats obtenus.

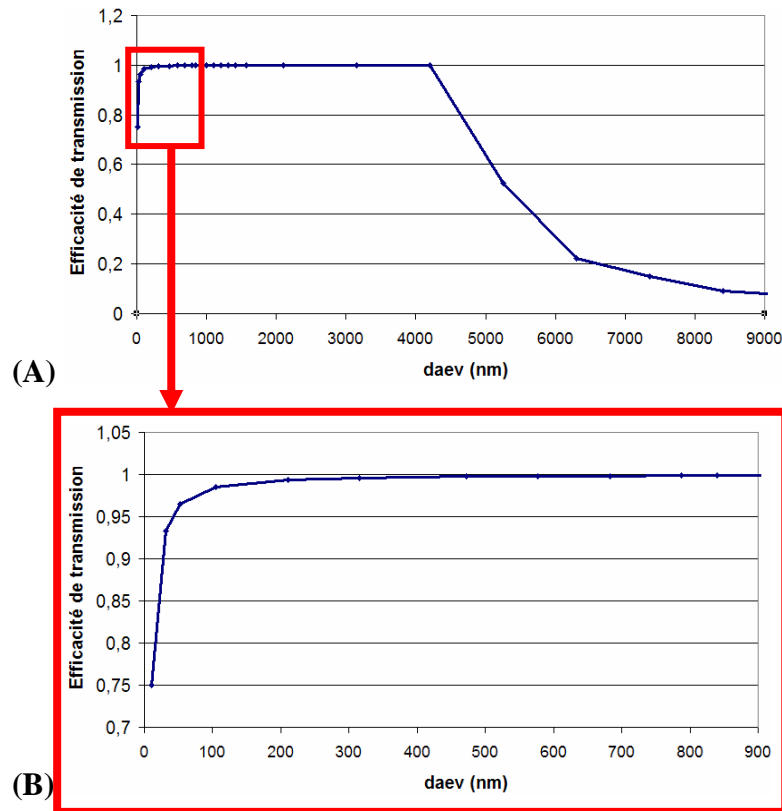


Figure III.14 : (A) Efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques en fonction de diamètre d_{aev} des particules, (B) Gros plan de l'encadré rouge du graphique (A).

L'ALS de l'instrument SPLAM transmet théoriquement les particules ayant des diamètres aérodynamiques de 200 nm à 4 μm avec une efficacité comprise entre 99 et 100 %. Au dessus de 4 μm et en dessous de 200 nm, l'efficacité chute. Cependant, l'efficacité de transmission reste supérieure à 90% pour les particules ayant des diamètres aérodynamiques supérieurs à 30 nm. Ainsi, la limite inférieure cette transmission théorique est très acceptable à la vue des résultats présentés dans la littérature (Tab.II.1C). L'intégration de ce système à l'instrument SPLAM devrait permettre de prélever et de transmettre des AOS produits en chambre de simulation. La limite supérieure de sa transmission permet également d'envisager le prélèvement de particules de plus grands diamètres. Ceci peut être utile dans le cas d'une expérience de nucléation hétérogène sur des particules préexistante (expérience d'ensemencement) en chambre de simulation atmosphérique.

III.2.1.2. γ Modélisation des vitesses axiales terminales des particules

Enfin, les vitesses axiales terminales des particules en fonction de leurs diamètres ont également été modélisées par ce modèle. La figure III.15 (courbe rouge) montre que plus une particule possède un grand diamètre aérodynamique plus sa vitesse diminue. Ainsi, les résultats fournis par cette modélisation situent les vitesses des particules sub-micrométriques ($100 \text{ nm} < d_{\text{aev}} < 850 \text{ nm}$) dans une gamme allant de 140 à 70 m.s^{-1} .

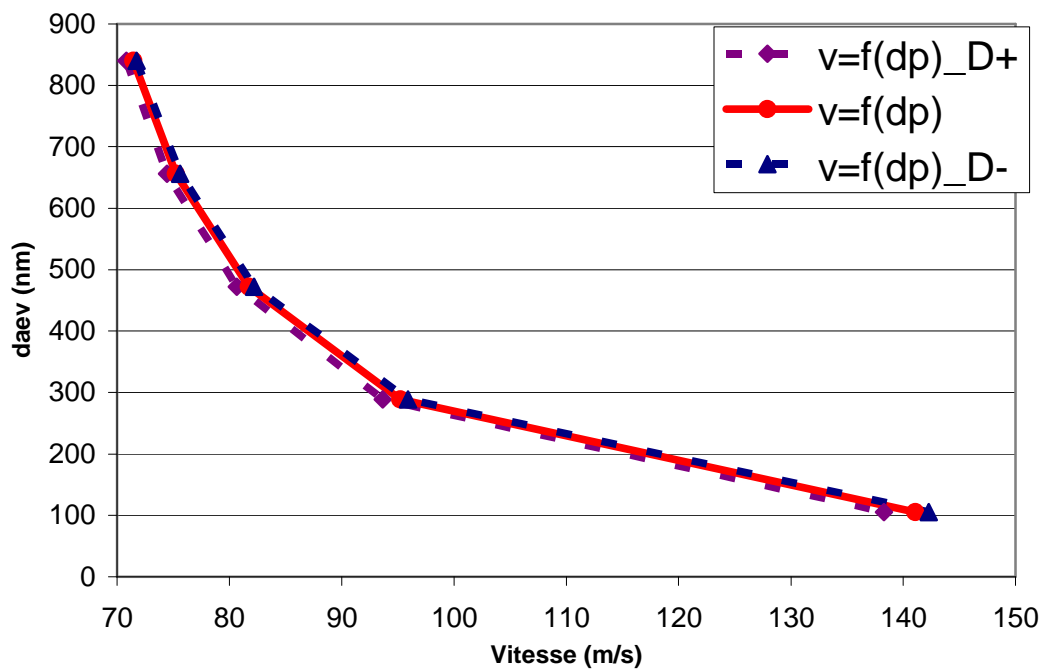


Figure III.15 : Estimation théorique de la vitesse axiales terminales des particules en fonction de leurs diamètres d_{aev} (Courbe rouge). Les courbes $v=f(d_p)_{D+}$ et $D-$ correspondent respectivement aux variations de vitesses des particules pour des variations des dimensions du système de $+0,1 \text{ mm}$ ($D+$) et $-0,1 \text{ mm}$ ($D-$).

Un test de sensibilité concernant la variation des dimensions du système a également été réalisé. En effet, la figure III.15 présente les variations de vitesses des particules pour des variations de $+0,1 \text{ mm}$ ($D+$) et $-0,1 \text{ mm}$ ($D-$) de l'ensemble des dimensions du système présentées à la figure III.12, mis à part l'orifice d'entrée de diamètre d_{f_0} . Il apparaît alors que ces variations de dimensions influencent très peu la vitesse des particules sur la gamme de diamètres déterminée. En effet, l'écart maximal, pour $d_{\text{aev}} = 105 \text{ nm}$, est d'environ de 2 m.s^{-1} (2 %) et cet écart diminue lorsque d_{aev} augmente. C'est pourquoi l'usinage de cet ALS a été réalisé avec une précision au dixième de millimètre.

III.2.1.3 Description du système de lentilles aérodynamiques usiné

A l'issue de ces modélisations, ce système a été usiné par la société Mecaconcept (Marcoussis, 91). Les figures III.16A et B montrent alors respectivement la vue de côté (voir également la Figure III.11B : étape 1) et la coupe longitudinale de ce système. Ces images sont issues du programme de visualisation « TopSolid » utilisé par l'entreprise.

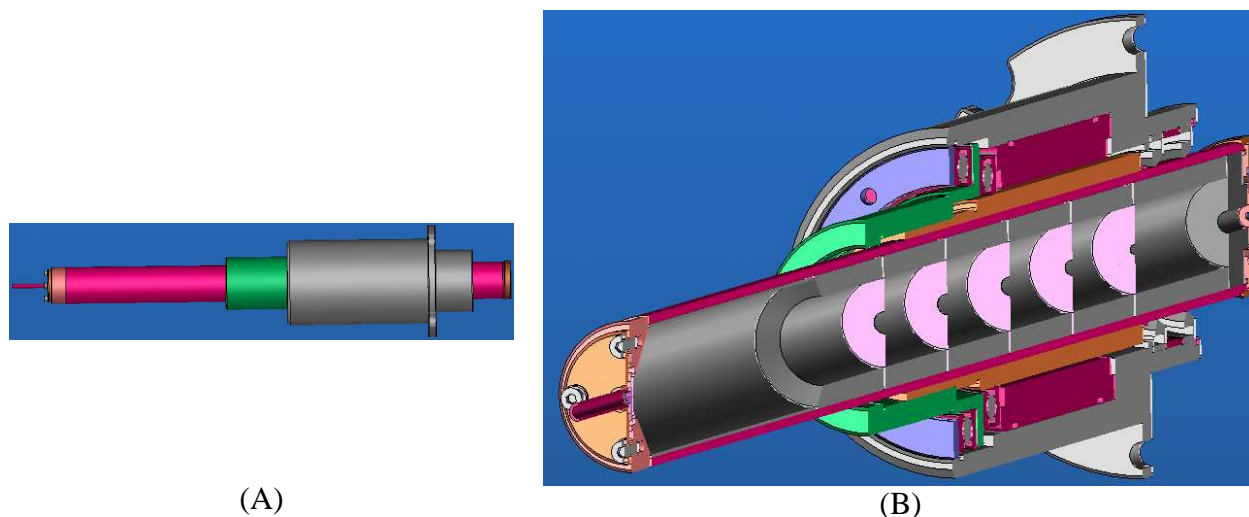
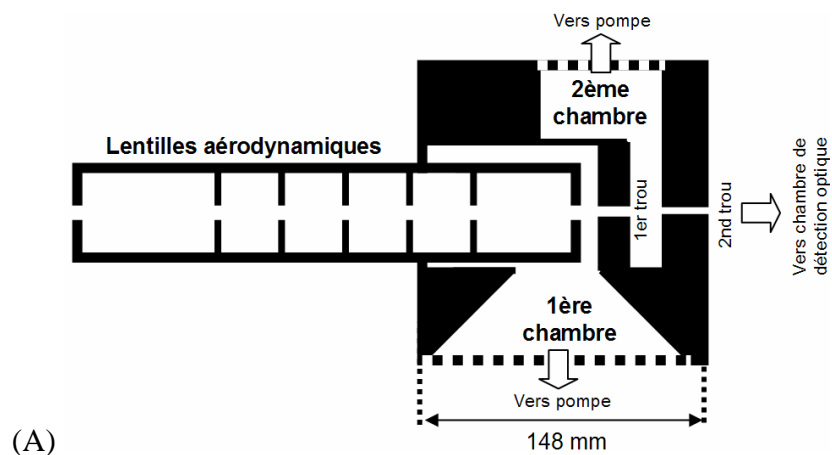


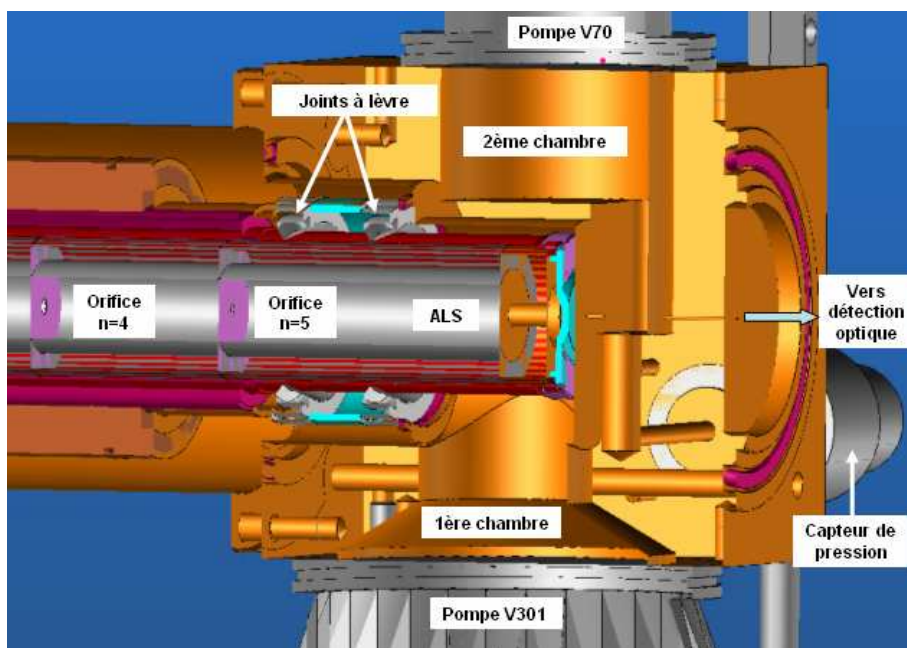
Figure III.16 : Le système de lentilles aérodynamiques de SPLAM constitué de 5 orifices, (A) vue de côté, (B) coupe longitudinale.

Nous rappelons que le débit théorique au sein de cet ALS a été déterminé à $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Il a été mesuré expérimentalement à $0,083 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A la sortie de l'ALS les particules doivent être transmises au centre de la région d'ionisation du spectromètre de masse situé à vingt centimètres en aval et où règne un vide de 10^{-8} mbar. Un système de pompage différentiel est alors nécessaire afin de créer un gradient de pression tout le long du trajet des particules et de préserver ce vide au sein du TOF-MS. Les plans préliminaires de ce système de pompage ont été réalisés dans le cadre du stage d'un ingénieur allemand (Christoph Stoll) et l'ensemble a également été usiné par la société Mecaconcept.

Pour ce faire, l'ALS est fixé sur un cube en aluminium de 148 mm de côté et composé de deux chambres (Fig.III.17A, B) au sein desquelles il est possible de mesurer la pression.



(A)



(B)

Figure III.17 : (A) Schéma et (B) Coupe longitudinale du système de pompage différentiel de SPLAM.

La sortie de l'ALS est située dans la première chambre qui est pompée par une pompe turbomoléculaire de $250 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ (Varian, V301) elle-même pompée par une pompe sèche de $110 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Varian, SH-110). Après le passage d'un premier trou de 1,5 mm de diamètre sur une longueur de 5 mm, les particules arrivent dans une seconde chambre pompée par une pompe turbomoléculaire de $68 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ (Varian, V70) également pompée par une pompe sèche de $110 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Varian, SH-110). Lorsque l'entrée de l'ALS est ouverte sur l'atmosphère, les pressions dans la première et la deuxième chambre sont respectivement de 10^{-3} et 10^{-4} mbar et sont mesurées à l'aide d'un thermocouple (Varian, modèle 531) et d'une jauge de Penning (CCG, *Cold Cathode Vacuum Gauge*, Varian, modèle 525).

Avant d'arriver dans la chambre de détection optique, les particules franchissent un second trou de 1 mm de diamètre sur une longueur de 23 mm (Fig.III.17A,B ; Fig.III.18). Cette chambre de détection optique permet d'accéder aux mesures expérimentales des vitesses axiales terminales des particules. Les paragraphes suivants discutent de ce point et permettront d'établir une comparaison entre les données théoriques de modélisations et expérimentales. La transmission théorique de l'ALS de SPLAM sera également comparée à la limite de détection en taille de particules déterminée pour l'étape de détection optique.

III.2.2 La chambre de détection optique

III.2.2.1 Choix technologiques et description technique

Comme cela a été expliqué dans la partie I, la chambre de détection optique a pour but de détecter, compter et déterminer la taille des particules qui la traversent tout en synchronisant leur arrivée avec la ou les impulsions laser permettant sa vaporisation et son ionisation au sein du spectromètre de masse situé en aval. La configuration C a été adoptée pour l'instrument SPLAM étant qu'il s'agit de la configuration qui permet de déterminer le plus précisément les diamètres aérodynamiques de particules lors du prélèvement d'un aérosol polydispersé. L'information sur la taille des particules sera associée à son analyse chimique. Ainsi, la chambre de détection optique est constituée de deux laser, nommés respectivement L1 et L2, positionnés perpendiculairement par rapport au faisceau de particules (Fig.III.18 ; Fig.III.19). La distance d_{opt} qui caractérise l'espacement entre les deux laser L1 et L2 est de $41 \pm 0,5$ mm (Fig.III.18). Par la suite, nous nommerons t_{opt} le temps de parcours d'une particule entre ces deux faisceaux laser.

Cette chambre est pompée par une pompe turbomoléculaire de $68 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ (Varian, V70) identique à celle située sur la deuxième chambre de pompage différentiel. Ces deux dernières sont pompées par la même pompe sèche précédemment évoquée (Varian, SH-110) et la pression au sein de la chambre de détection optique est de 10^{-5} mbar pendant un prélèvement à pression atmosphérique.

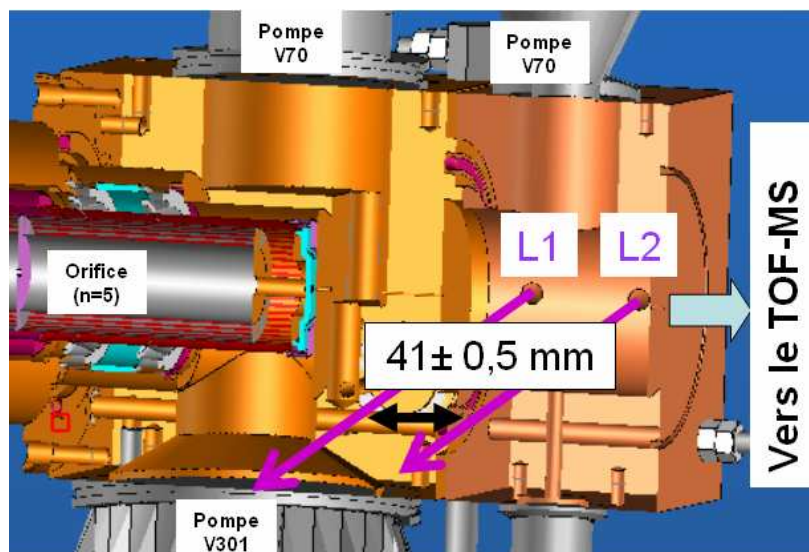


Figure III.18 : Coupe longitudinale de la chambre de détection optique juxtaposée aux deux chambres de pompage différentiel et au système de lentilles aérodynamiques.

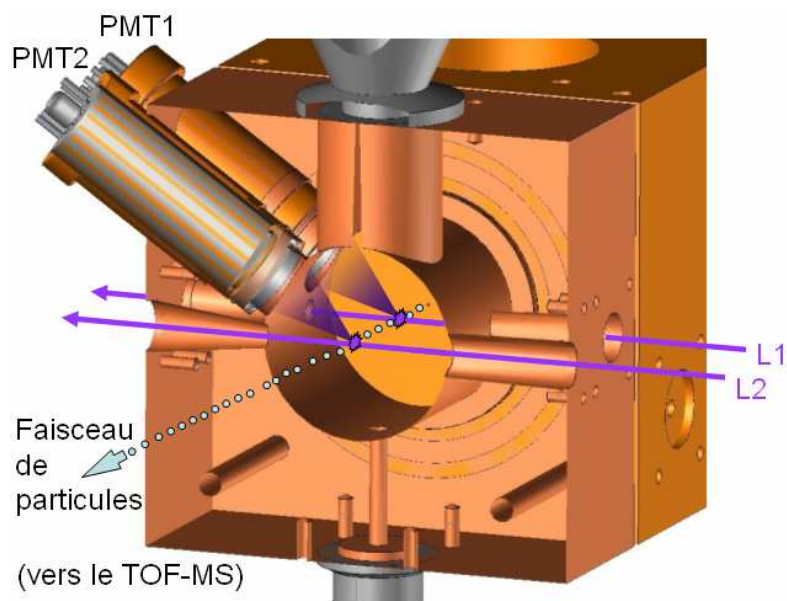


Figure III.19 : Coupe transversale de la chambre de détection optique. L1 et L2 représentent les deux laser continus et PMT1 et PMT2 les deux photomultiplicateurs de détection associés à ces laser.

Les performances d'une telle détection dépendent majoritairement de la quantité de lumière diffusée par les particules ainsi que de l'efficacité du système de collecte de cette lumière. Dans la théorie de Mie (Mie, 1908), la quantité de lumière diffusée vers l'avant, par rapport au rayonnement incident, est plus importante que la quantité de lumière rétro-diffusée pour une longueur d'onde donnée. La lumière diffusée est donc maximale à zéro degré, c'est-à-dire face au rayonnement incident. Ainsi, afin de détecter le maximum de lumière diffusée, le détecteur doit nécessairement être positionné à un angle le plus proche possible de l'axe du faisceau laser tout en limitant l'important bruit de fond induit par les photons parasites présents proches de l'axe du faisceau laser. Les deux détecteurs utilisés sont des photomultiplicateurs (PMT, Photonis, XP2930). Ils sont situés au-dessus des canaux de sortie des laser (Fig.III.19) à un angle de 34° (Fig.III.20). Cette position a été choisie dans le but d'un rapprochement maximal des PMT à l'axe du faisceau laser en considération des contraintes mécaniques telles que le diamètre des photomultiplicateurs et le diamètre d'ouverture des canaux de sortie des laser. Pour chacun d'entre eux la lumière diffusée est collectée sur une surface circulaire de 23 mm de diamètre située à 37 mm du point de rencontre du faisceau de particules avec le faisceau laser, définissant alors pour chaque faisceau laser un angle de détection de $34 \pm 13^\circ$ (Fig.III.20). Les photomultiplicateurs ont un temps de réponse de 3,4 ns, possèdent une bande spectrale de sensibilité entre 270 et 640 nm et un maximum de sensibilité à 400 nm.

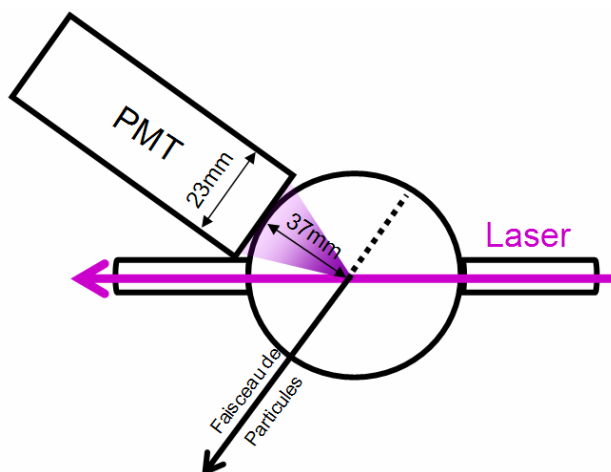


Figure III.20 : Configuration et dimension de la détection dans la chambre de détection optique.

La figure III.21 représente l'intensité de lumière diffusée (échelle logarithmique) par une particule de 200 nm en fonction de l'angle de détection et de la longueur d'onde incidente. Ces modélisations ont été effectuées avec le logiciel de Diffusion Electromagnétique de la Lumière par des Particules Isolées (DELPI V1.1) qui intègre un code de Mie (Onofri et al., 1995).

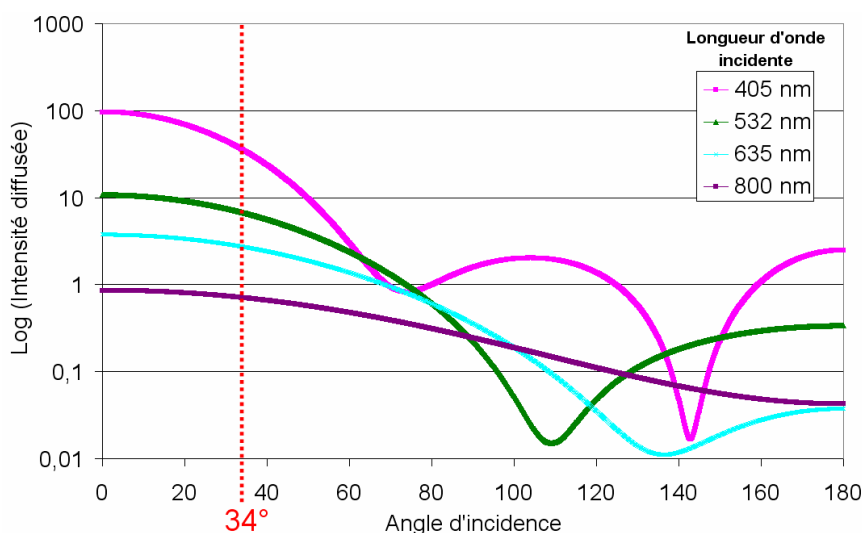


Figure III.21 : Variation de l'intensité de lumière diffusée par une particule de 200 nm en fonction de la longueur d'onde λ incidente et de l'angle de détection (Logiciel DELPI V1.1).

Ainsi, à un angle de détection de 34° (Fig.III.21, ligne verticale en pointillés rouges), plus la longueur d'onde incidente est courte, plus l'intensité de lumière diffusée est intense. C'est pourquoi notre choix s'est orienté vers deux laser diodes (Coherent, Radius 405-50, P = 50 mW) ayant une longueur d'onde de 403 nm. De plus, à cette courte longueur d'onde,

le faisceau laser est encore visible et donc plus facile à aligner. Ces laser sont continus, verticalement polarisés en mode TEM_{00} (distribution radiale Gaussienne de la lumière dans le faisceau) et possèdent une section droite elliptique.

Une lentille convergente l_0 est intégrée à la sortie de ces laser diodes. Ainsi, le point de focalisation peut être réglé en faisant varier la distance entre cette dernière et la diode. Afin d'améliorer le recouvrement entre le faisceau de particules et les faisceaux laser, nous avons décidé de paralléliser les faisceaux laser. La figure III.22B illustre le montage mis en œuvre pour cela. L'ensemble des éléments optiques l_0 , d_1 , l_1 constitue un filtre spatial permettant de supprimer une partie des photons parasites.

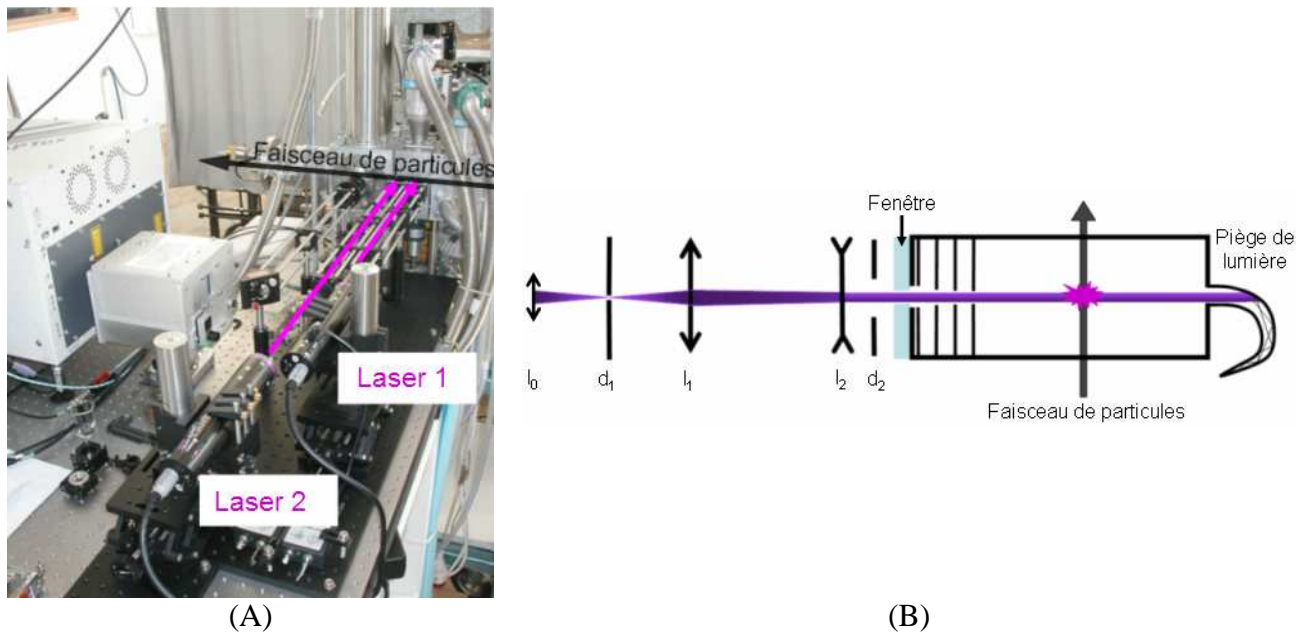


Figure III.22 : (A) Photographie des deux laser de détection optique, (B) Schéma de l'introduction des laser au sein de la chambre de détection optique. d = diaphragme, l = lentille.

Une deuxième lentille divergente l_2 permet de paralléliser le faisceau. Le deuxième diaphragme d_2 est adapté à la section droite du faisceau laser et permet de réduire l'ouverture de l'entrée de la chambre de détection et par conséquent de limiter au maximum l'introduction de photons extérieurs. Le faisceau est ensuite introduit dans la chambre de détection sous vide au travers d'une fenêtre en verre de 2 mm d'épaisseur (Fichou, BK7). L'intérieur de la chambre a été noirci par oxydation afin de limiter les réflexions de photons parasites sur d'éventuelles surfaces métalliques réfléchissantes. Toujours dans le but de limiter les réflexions de photons parasites, des diaphragmes, non représentés sur les figures

précédentes, ont été usinés et insérés dans les canaux d'entrée des laser. Après l'intersection avec le faisceau de particules, le faisceau laser est piégé dans un tube noir en verre dépoli en forme de corne.

Les faisceaux laser étant elliptiques d'origine, un analyseur de faisceau (caméra CCD Spiricon, modèle LBA-700PC-D) nous a permis de positionner les laser de façon à ce que les particules passent à travers le petit axe de l'ellipse considérée (Fig.III.23). En effet, sur cet axe, la base de la Gaussienne est dépourvue des « aspérités » présentes sur le grand axe. Ce positionnement a été réalisé dans le but de « simplifier » le signal de lumière diffusée par la particule lors de son passage à travers le faisceau et par conséquent de fiabiliser le traitement de ce signal pour en déduire la taille de la particule.

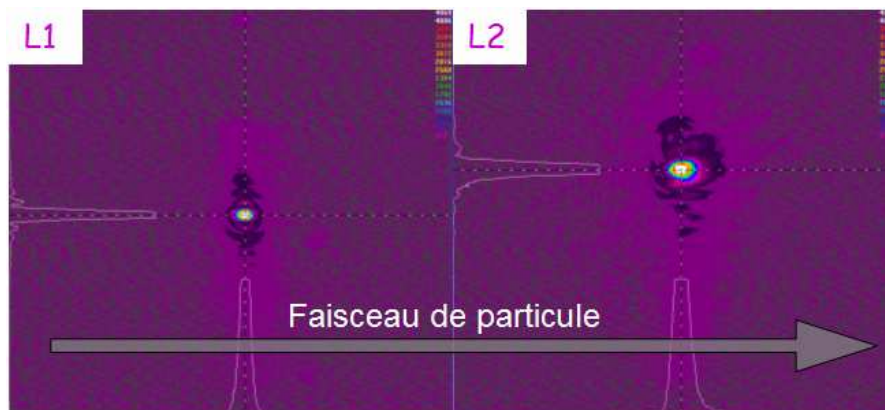


Figure III.23 : Coupes des faisceaux laser L1 et L2 (caméra CCD Spiricon).

Les diamètres des faisceaux laser ainsi que la distribution de puissance ont alors été caractérisés le long du trajet des particules à l'aide d'une deuxième caméra (Gentec, Beam'R). La figure III.24 présente alors la mesure expérimentale de ces diamètres correspondants aux droites en pointillées rouges situées sur la droite de cette figure. Ainsi, les laser L1 et L2 ont respectivement, à 13,5 % ($1/e^2$) et 1,5 % de la hauteur du pic, des diamètres de 315,5 et 334,8 μm puis de 760,9 et 755,4 μm . Par la suite nous considérerons les diamètres de L1 et L2 à 1,5 % de la hauteur du pic.

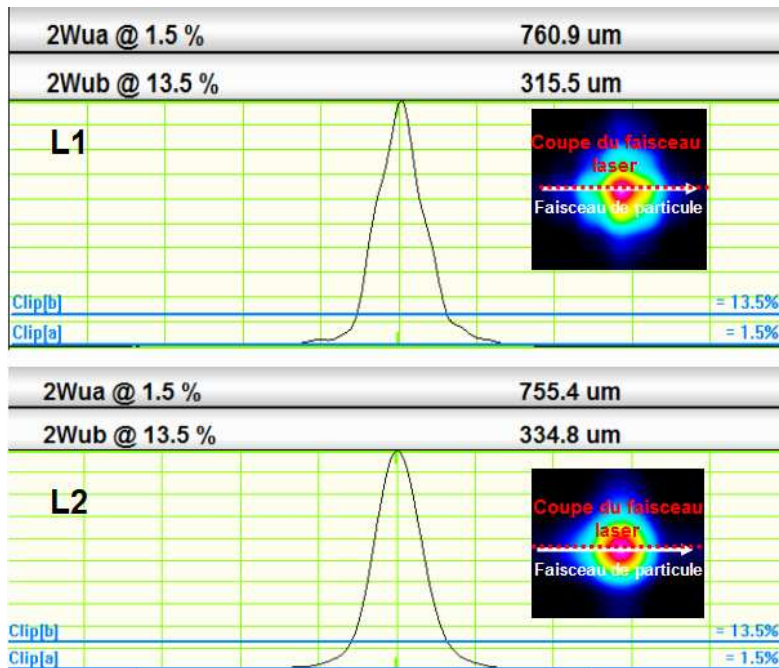


Figure III.24 : Mesure expérimentale des diamètres des faisceaux laser L1 et L2 sur l'axe parallèle au faisceau de particule (droite en pointillée rouge).

La puissance des laser diodes choisis est de 50 mW théoriquement. Après passage sur les différents éléments du montage optique, les puissances de L1 et L2 disponibles à l'intersection du faisceau de particules ont également été mesurées (Fig.III.25). Pour ce faire, un puissance mètre (Ophir, modèle 8842A, tête thermique modèle 3A) a été disposé à la place des pièges à lumière.

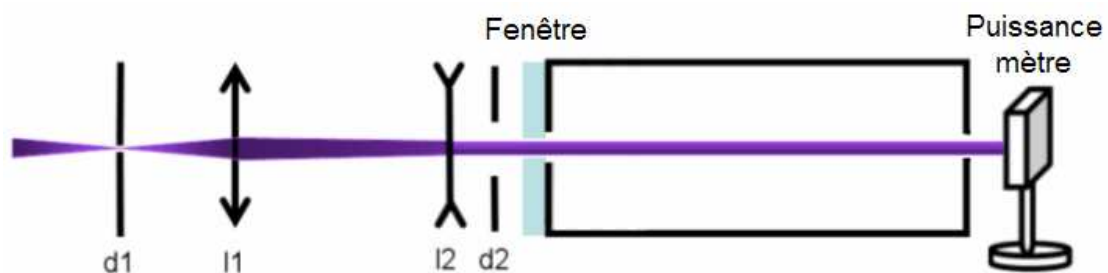


Figure III.25 : Montage expérimental pour la mesure de puissance des laser L1 et L2

Les puissances mesurées sont respectivement de $P_{L1} = 41,3 \text{ mW}$ et $P_{L2} = 31,2 \text{ mW}$. La différence de puissance entre L1 et L2 peut s'expliquer par le fait que L2 est plus ancien que L1. Ainsi, en considération des diamètres précédemment caractérisés, les densités de puissance pour L1 et L2 sont donc respectivement de $9,1 \text{ W.cm}^{-2}$ et de $7,0 \text{ W.cm}^{-2}$. La plupart des instruments présentés au tableau II.2 possèdent des densités de puissance dix à cent fois

supérieures. Ceci est dû au fait que les faisceaux laser de ces instruments sont beaucoup plus focalisés. Cependant, les longueurs d'ondes utilisées appartiennent majoritairement à la gamme du visible limitant alors la diffusion de lumière des plus petites particules.

III.2.2.2 Production de particules

Le système de lentille aérodynamique permet d'accélérer une particule de diamètre d_p donné à une vitesse donnée. La calibration de la détection optique permet alors de lier la mesure expérimentale de cette vitesse au diamètre aérodynamique dans le vide d_{aev} précédemment défini (II.2.2).

Avant toute étape de calibration, l'alignement des laser de détection optique est réalisé par l'observation visuelle de la lumière diffusée par un ensemble de particules de DiOtylPhthalate (DOP, Sigma Aldrich) introduites au sein de SPLAM. Ces dernières sont produites grâce à l'utilisation d'un atomiseur (modèle 3076, TSI) en mode « recirculation » alimenté par un flux de diazote U (Airliquide) filtré à 0,22 microns (capsule final filter, Continental).

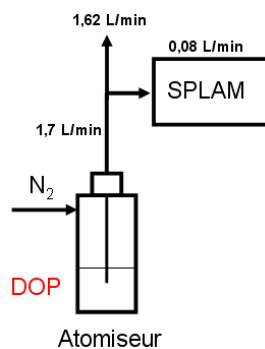


Figure III.26 : Montage expérimental de production de particules de dioctylphthalate (DOP) à forte concentration ($\sim 10^5$ particules.cm⁻³) dans le but d'aligner les laser L1 et L2.

La forte concentration de particules de DOP produites avec ce montage ($\sim 10^5$ particules.cm⁻³) permet de vérifier visuellement les bons recouvrements entre le faisceau de particules et les faisceaux laser. Les alignements obtenus sont optimaux lorsque la quantité de lumière diffusée estimée visuellement est maximale.

Dans le cadre de la calibration de la détection optique, les concentrations de particules utilisées sont nettement moins élevées que dans le cadre de l'alignement décrit ci-dessus afin d'éviter tout phénomène de coïncidence (II.3.2, Fig.II.10). L'estimation de la concentration maximale à ne pas dépasser a été effectuée en considérant les vitesses des particules

précédemment modélisées (Fig.III.15). En effet, considérons une vitesse moyenne d'une particule de 100 m.s^{-1} . Le temps de parcours t_{opt} sera donc de $400 \mu\text{s}$ environ. Cela signifie que la fréquence d'arrivée des particules dans la chambre de détection ne doit pas dépasser 1 particule/ $400 \mu\text{s}$ (soit 2400 particules par seconde). Sachant que le débit volumique est de $0,083 \text{ L.min}^{-1}$ (soit $1,4.10^{-3} \text{ L.s}^{-1}$), ceci correspond à une concentration maximale de $1,7.10^3 \text{ particules.cm}^{-3}$.

Afin d'entreprendre la calibration, trois types de particules ont été utilisés et produites à des concentrations inférieures à la concentration maximale calculée. Ces particules ont été choisies afin d'obtenir une diversité de composition chimique, d'indice de réfraction, de masses volumiques et de formes. Des particules de PolyStyrène Latex (PSL, série 3000 certifié NIST, Duke Scientific Corporation), de chlorure de sodium (NaCl) et de DOP ont alors été produites grâce à l'atomiseur précédemment décrit. Il est important de préciser que les particules de PSL ont été choisies en raison de leur calibration certifiées.

→ **La production de particules de PSL** (Fig.III.27) est effectuée en ajoutant quelques gouttes d'une suspension aqueuse, correspondant à un diamètre précis, dans 200 mL d'eau MilliQ ultra pure (Millipore). Une fois produit, le flux total de particules ($1,7 \text{ L.min}^{-1}$) issu de l'atomiseur est introduit dans un sécheur à diffusion de 50 cm de long rempli de gel de silice (modèle 3062, TSI inc) dans le but d'éliminer le contenu en eau de chaque particule. Une suspension nébulisée correspond à un aérosol monodispersé composé de particules ayant une taille très précise (Tab.III.1). Cependant, un classificateur à mobilité différentiel (DMA, modèle 3080L, TSI) a également été utilisé afin de s'affranchir du bruit de fond causé par la nébulisation de l'eau ultrapure (Fig.III.27) et de sélectionner précisément le diamètre considéré. Pour une utilisation optimale du DMA, un rapport de 10 a été respecté entre le flux interne du DMA (Sheathflow) et le flux de prélèvement (Sampleflow).

→ **La production de particules de NaCl** a été effectuée par dissolution de 0,1 mg de chlorure de sodium dans 200 mL d'eau MilliQ ultra pure (Millipore). Le montage expérimental utilisé est similaire à la production de particule de PSL (Fig.III.27). Cependant, le DMA est utilisé afin de sélectionner, parmi la distribution granulométrique obtenue en sortie d'atomiseur, un aérosol monodispersé de taille déterminée à introduire dans l'instrument SPLAM.

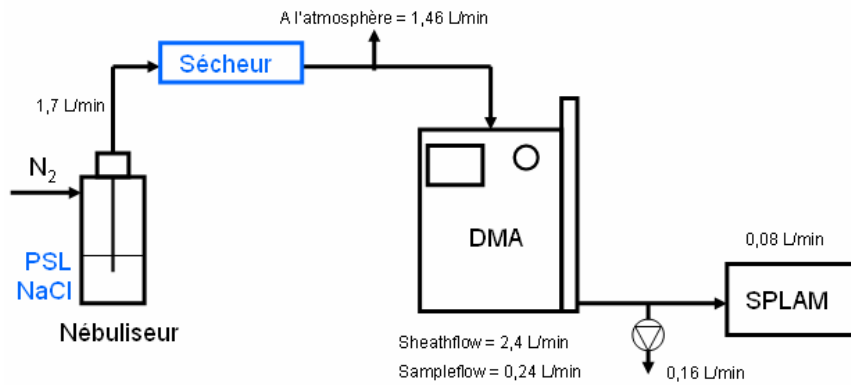


Figure III.27 : Montage expérimental pour la calibration de la détection optique de SPLAM avec des particules de PolyStyrene Latex (PSL) et de chlorure de sodium (NaCl).

→ Les particules de DOP ont été produites par simple nébulisation d'une solution de DOP pure à l'instar du montage expérimental présenté à la figure III.26. Un système de dilution (Diluteur DIL 550, TOPAS) offrant un ratio de dilution de 1 :100 a été utilisé afin de réduire la forte concentration issue de l'atomiseur (Fig.III.28). Pour un fonctionnement optimal, un débit de $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ doit impérativement être respecté au sein du système de dilution. Pour ce faire un système de pompage intermédiaire a été introduit afin de réduire le débit issu de l'atomiseur. Des particules de tailles définies ont ensuite été sélectionnées par le DMA.

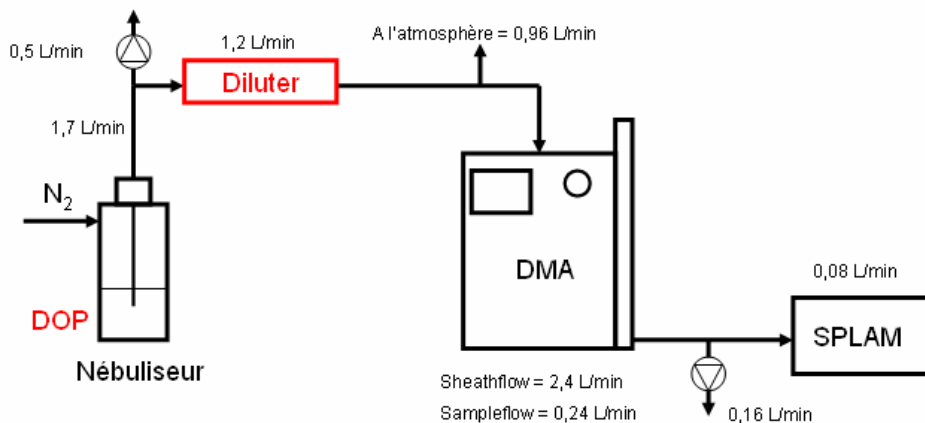


Figure III.28 : Montage expérimental pour la calibration de la détection optique de SPLAM avec des particules de dioctylphtalate (DOP).

Le tableau III.1 présente les diamètres de particules sélectionnés lors des calibrations avec chaque type de particules (en noir dans ce tableau). Les données présentées en rouge correspondent aux diamètres aérodynamiques dans le vide d_{aev} calculés à partir des masses volumiques ρ renseignées pour chaque type de particule.

Pour les particules de PSL, les diamètres d_{aev} sont calculés tels que :

$$d_{aev} = d_p \left[\frac{\rho_p}{\rho_0} \right] \quad (III.4)$$

Avec ρ_p/ρ_0 la densité de la particule et $\rho_0 = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tableau III.1 : Sélection des tailles de particules de PSL, DOP et NaCl pour la calibration de la détection optique de SPLAM. Les diamètres physiques d_p et de mobilité d_m sont indiqués en noir. Les diamètres aérodynamiques dans le vide d_{aev} calculés correspondants sont indiqués en rouge.

PSL		DOP		NaCl	
$\rho = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$		$\rho = 0,94 \text{ g.cm}^{-3}$		$\rho = 2,17 \text{ g.cm}^{-3}$	
$d_p \pm (\text{nm})$	$d_{aev} \pm (\text{nm})$ calculé	$d_m \pm (\text{nm})$	$d_{aev} \pm (\text{nm})$ calculé	$d_m \pm (\text{nm})$	$d_{aev} \pm (\text{nm})$ calculé
97 ± 3	102 ± 4	110 ± 3	104 ± 3	115 ± 3	249 ± 7
200 ± 6	210 ± 7	125 ± 3	118 ± 3	130 ± 3	282 ± 7
350 ± 7	368 ± 8	145 ± 3	137 ± 3	145 ± 3	314 ± 7
491 ± 4	516 ± 5	150 ± 3	142 ± 3	170 ± 3	368 ± 7
799 ± 9	839 ± 10	165 ± 3	156 ± 3	200 ± 8	433 ± 18
		185 ± 3	175 ± 3	350 ± 13	758 ± 29
		200 ± 8	189 ± 8	491 ± 20	1063 ± 44
		350 ± 13	331 ± 13	799 ± 35	1730 ± 76
		491 ± 20	464 ± 19		
		799 ± 35	755 ± 34		

Pour les particules de DOP et de NaCl, c'est le diamètre de mobilité d_m qui est connu et non le diamètre physique d_p . Les particules de DOP étant purement organiques et liquides à température ambiante, elles peuvent être considérées comme sphériques. Dans ce cas, les diamètres d_{aev} sont calculés tel que $d_{aev} = d_m (\rho_p/\rho_0)$ (Decarlo et al., 2004). Notons que dans le cas d'un montage expérimental intégrant un DMA en amont d'une chambre de détection optique, comme celle intégrée à SPLAM, il est alors possible de déterminer la masse volumique de particules sphériques détectées par la mesure simultanée de d_m (au DMA) et de d_{aev} (dans la chambre de détection optique).

Les particules de NaCl sont considérées comme étant des cristaux ayant potentiellement des formes irrégulières. Dans ce cas, la relation entre d_m et d_{aev} dépend des masses volumiques ρ_p et ρ_0 , du facteur de forme dynamique en régime moléculaire libre χ et de la masse volumique effective ρ_{eff} définie comme étant la masse volumique que possède une particule sphérique de diamètre d_m afin d'avoir la même masse que la particule considérée (Decarlo et al., 2004). Mais la détermination de χ et de ρ_{eff} n'étant pas triviale, nous considérerons en première approximation que d_p et d_m sont égaux pour la conversion en d_{aev} .

Concernant les particules de PSL, cinq diamètres d_p de particules ont été sélectionnés afin d'obtenir un nombre de points suffisant pour une calibration en taille submicronique. Les erreurs indiquées sont fournies par le fabricant. Il est important de préciser que les particules de PSL ayant un diamètre d_p de 97 ± 3 nm n'ont pas été détectées. C'est pourquoi, les résultats présentés au cours des paragraphes suivants ne prendront pas en compte ce diamètre.

Concernant les particules de DOP et de NaCl, l'erreur sur les tailles sélectionnées a théoriquement été évaluée à partir de la fonction de transfert du DMA. (Manuel du classificateur (<http://www.tsiinc.fr/documents/1933792h-3080.pdf>), Annexe B « Theory of operation »). Il apparaît, pour des diamètres de mobilité supérieurs à 200 nm, que ces erreurs théoriques sont jusqu'à trois fois supérieures à celles correspondant aux particules de PSL (Tab.III.1).

III.2.2.3 La calibration de la détection optique

Lors du passage des particules à travers chaque laser, la lumière diffusée est donc détectée par les photomultiplicateurs. Les signaux issus de ces détecteurs sont convertis en tensions grâce à des amplificateurs et un oscilloscope à 200MHz (National Instrument, modèle PXI-5112) permet de les visualiser (Fig.III.29A). Etant donné que la distribution spatiale de puissance au sein des faisceaux parallélisés est gaussienne et que les amplificateurs possèdent des temps de montée suffisamment rapides (Selectronic, modèle TL081, DIP8), la forme de ces signaux mesurés est de type gaussien. La figure III.29B illustre bien ce fait. Dans ce cas, le temps de passage d'une particule au sein d'un faisceau laser est égal à la largeur Δt de l'impulsion de lumière diffusée correspondante.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous nommerons t_{opt} le temps qui sépare les deux impulsions. L'intensité de chaque pic sera notée I . Comme le montre la figure III.29B, I et Δt ne sont pas identiques pour chacune des deux impulsions. Ce point critique sera discuté au cours des paragraphes suivants.

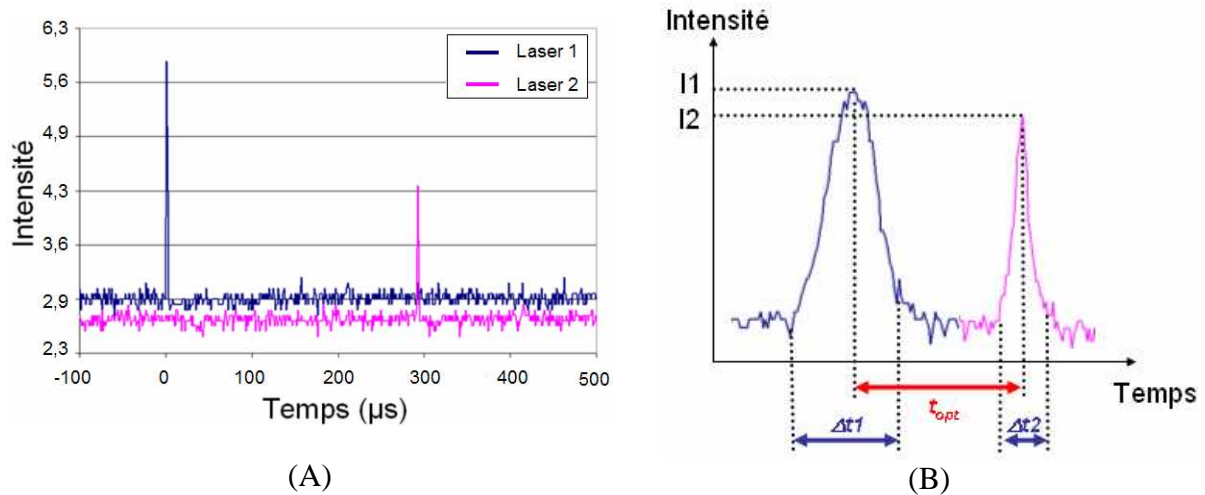


Figure III.29 : (A) Signaux issus des photomultiplicateurs pour une particule de PSL, (B) Gros plan sur ces deux signaux à l'allure gaussienne : Δt = largeur de pic ; t_{opt} = temps qui sépare les deux impulsions.

Au cours de la calibration de la détection optique, une centaine d'impulsions similaires à la figure III.29A a été enregistrée et traitée manuellement, pour chaque diamètre introduit et pour chaque type de particule, grâce à l'oscilloscope précédemment évoqué afin d'obtenir les valeurs de I , de Δt et de t_{opt} .

III.2.2.3. α Courbes de calibration expérimentales

Pour chaque type de particule et pour chaque diamètre sélectionné, le temps t_{opt} entre chaque impulsion a été noté. La relation entre ce temps et chaque diamètre de particules sélectionnés nous a permis de tracer les courbes de calibration associées. Ces courbes permettent donc de lier le diamètre aérodynamique dans le vide d_{aev} des particules à ce temps t_{opt} .

La figure III.30 présente les courbes de calibration obtenues pour des particules de PSL à l'issue d'une série de quatre expériences notées 1 à 4. Les points de ces courbes représentent les valeurs moyennes de t_{opt} pour chaque diamètre aérodynamique. Les barres d'erreurs selon l'axe des ordonnées font référence aux erreurs sur les diamètres référencées par le fournisseur (Tab.III.1). Les erreurs selon l'axe des abscisses, ou la variabilité de t_{opt} , correspondent à un intervalle de confiance à 95 %, Δt_{opt} , tel que :

$$\bar{x} \pm 1,96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \quad (III.5)$$

avec \bar{x} la valeur moyenne, σ l'écart type et n le nombre de valeurs ($n \approx 100$) de t_{opt} échantillonné pour un diamètre donné.

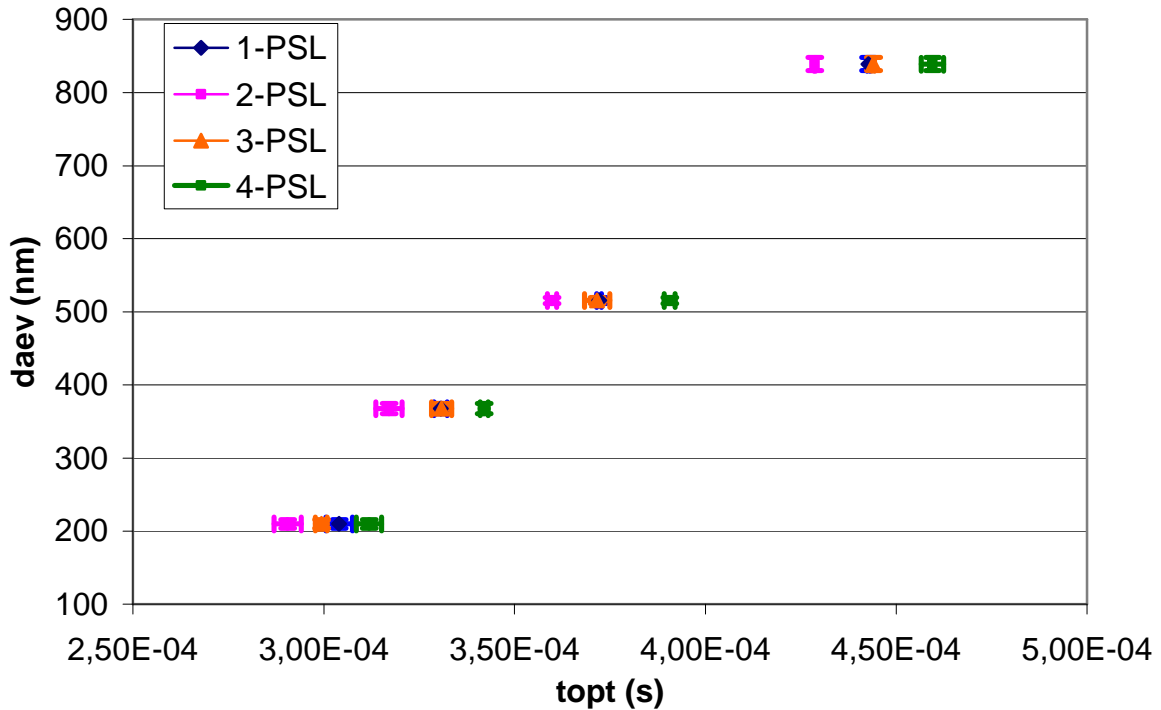


Figure III.30 : Courbes de calibration $d_{aev} = f(t_{opt})$ pour des particules de PSL obtenues à l'issue de quatre expériences.

Les tableaux III.2 et III.3 présentent l'ensemble des valeurs expérimentales obtenues pour t_{opt} concernant les particules de PSL, de DOP et de NaCl. Les intervalles de confiance correspondants sont également présentés.

Pour les particules de PSL, la variabilité des valeurs de t_{opt} pour l'ensemble des valeurs moyennes présentées se situe entre 0,05 et 1%.

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de t_{opt} (en secondes) en fonction des diamètres aérodynamiques d_{aev} de particules de PSL. L'incertitude maximale concerne le diamètre aérodynamique 210nm (données en rouge).

d_{aev} (nm)	$t_{opt} \pm \Delta t_{opt}$			
	1-PSL	2-PSL	3-PSL	4-PSL
210 ± 7	3,04E-04 ± 4E-06	2,90E-04 ± 3E-06	2,99E-04 ± 2E-06	3,12E-04 ± 3E-06
368 ± 8	3,31E-04 ± 2E-06	3,17E-04 ± 3E-06	3,31E-04 ± 3E-06	3,42E-04 ± 1E-06
516 ± 5	3,721E-04 ± 7E-07	3,60E-04 ± 2E-06	3,72E-04 ± 3E-06	3,91E-04 ± 2E-06
839 ± 10	4,428E-04 ± 4E-07	4,287E-04 ± 3E-07	4,440E-04 ± 4E-07	4,59E-04 ± 3E-06

Tableau III.3 : Valeurs expérimentales de t_{opt} (en secondes) en fonction des diamètres aérodynamiques d_{aev} de particules de DOP et de NaCl. Les incertitudes maximales concernent les diamètres aérodynamiques 118, 156 et 755 nm pour l'expérience 3-DOP et le diamètre aérodynamique 368 nm pour l'expérience 3-NaCl (données en rouge).

d_{aev} (nm)	$t_{opt} \pm \Delta t_{opt}$		
	2-DOP	3-DOP	3-NaCl
104 ± 3	2,95E-04 ± 4E-06		
118 ± 3		2,90E-04 ± 5E-06	
137 ± 3		2,99E-04 ± 2E-06	
142 ± 3	3,016E-04 ± 9E-07		
156 ± 3		2,97E-04 ± 5E-06	
175 ± 3		3,01E-04 ± 4E-06	
189 ± 8	3,06E-04 ± 2E-06	3,27E-04 ± 1E-06	
249 ± 7			3,66E-04 ± 7E-06
282 ± 7			3,73E-04 ± 4E-06
314 ± 7			4,29E-04 ± 4E-06
331 ± 13	3,13E-04 ± 1E-06	3,46E-04 ± 2E-06	
368 ± 7			3,78E-04 ± 8E-06
433 ± 18			3,91E-04 ± 5E-06
464 ± 19	3,51E-04 ± 2E-06	3,90E-04 ± 2E-06	
755 ± 34	4,22E-04 ± 4E-06	4,67E-04 ± 5E-06	
758 ± 29			4,02E-04 ± 3E-06
1063 ± 44			4,44E-04 ± 4E-06
1730 ± 76			5,28E-04 ± 7E-06

Cette variabilité, concernant les particules de DOP et de NaCl, est comprise entre 0,3 et 2 %. La plus forte variabilité de t_{opt} dans ce cas est majoritairement dû à l'utilisation du DMA pour sélectionner les diamètres désirés.

Connaissant la distance d_{opt} il est alors aisé de calculer les vitesses de particules de diamètre aérodynamique donné (Fig.III.31). Les erreurs sur les calculs de vitesse ont été déterminées telles que :

$$\Delta v = v \left(\frac{\Delta d_{opt}}{d_{opt}} + \frac{\Delta t_{opt}}{t_{opt}} \right) \quad (\text{III.6})$$

avec v la vitesse moyenne, $\Delta d_{opt} = 0,5$ mm et Δt_{opt} l'intervalle de confiance précédemment calculé.

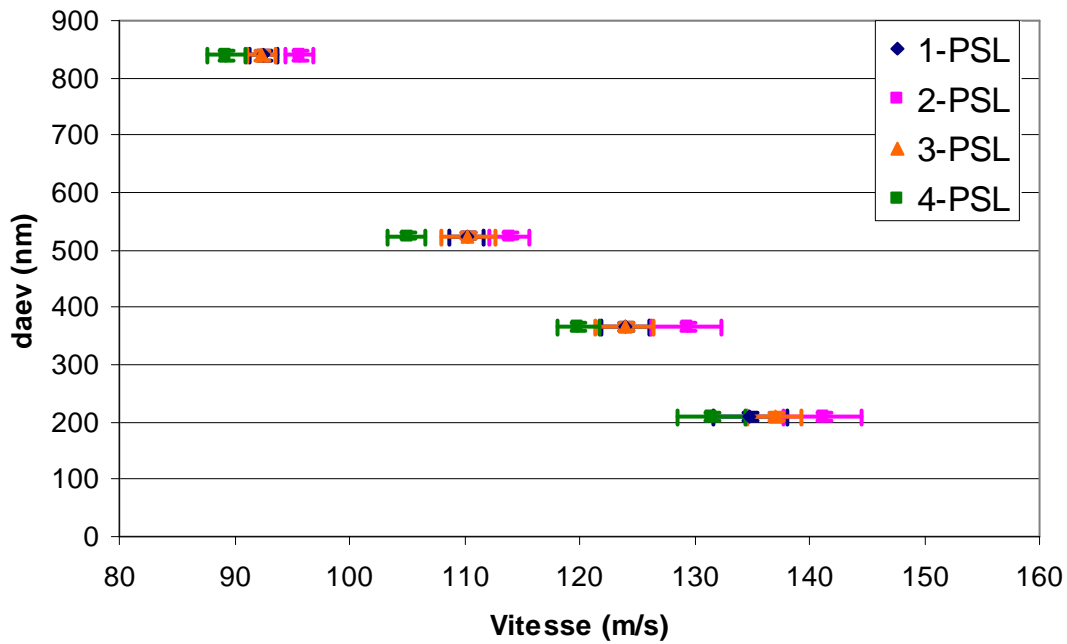


Figure III.31 : Courbes de calibration $d_{aev}=f(v_p)$ pour des particules de PSL obtenues par conversion des courbes présentées à la figure III.30 avec $d_{opt} = 41 \pm 0,5$ mm pour quatre expériences.

A titre de comparaison, la figure III.32 présente des courbes de calibrations expérimentales de particules de PSL disponibles dans la littérature en fonction du diamètre aérodynamique d_{aev} pour différents SMA. Dans un souci de clarté, seule l'expérience 1-PSL est présentée. Les données correspondant aux vitesses les plus élevées sont associées à des buses. Le reste des points correspondent à des systèmes de lentilles aérodynamiques.

Il apparaît alors que les points expérimentaux obtenus dans le cadre de la calibration de la détection optique de SPLAM sont très proches des points correspondant au système D (ALS de la société TSI) qui sera décrit au paragraphe III.2.2.3.β. Ceci est dû au fait que ce dernier possède des dimensions très similaires à l'ALS de SPLAM.

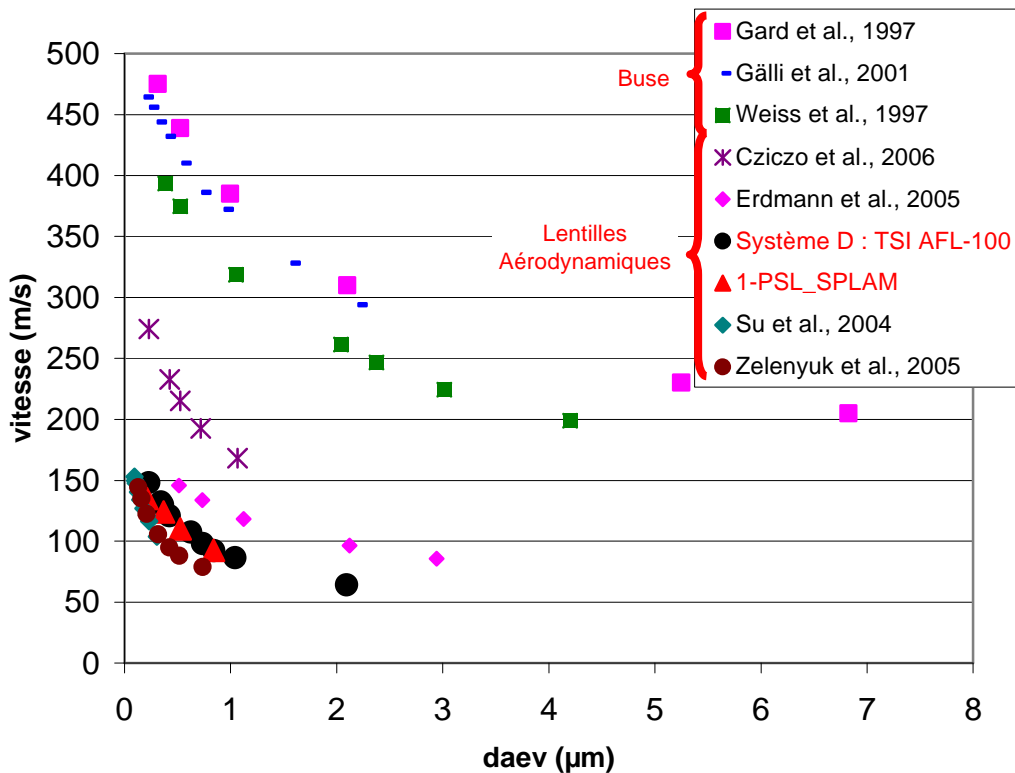


Figure III.32 : Courbes de calibration expérimentales (particules de PSL) en fonction du d_{aev} disponibles dans la littérature et correspondants à différents SMA.

→ Variabilité inter-expérience du débit volumique au sein des lentilles aérodynamiques

Il apparaît sur la figure III.30, comme sur la figure III.31, un décalage significatif des quatre courbes de calibration obtenues avec des particules de PSL et correspondant aux quatre expériences menées. Cette variabilité inter expérience, pour un même type de particules, est très probablement due à la variation de débit volumique dans les lentilles.

La figure III.33 présente la variation des vitesses axiales terminales théoriques des particules de PSL en fonction de leurs diamètres aérodynamiques et du débit. Ces résultats ont été obtenus avec le modèle de Xiaoliang Wang précédemment décrit. La courbe rouge fait référence à un débit de $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ tel qu'il a été spécifié théoriquement lors de la modélisation des dimensions de l'ALS de SPLAM. Il apparaît clairement que la vitesse des particules dépend fortement du débit volumique dans les lentilles. Cet effet est d'autant plus important que les particules sont petites.

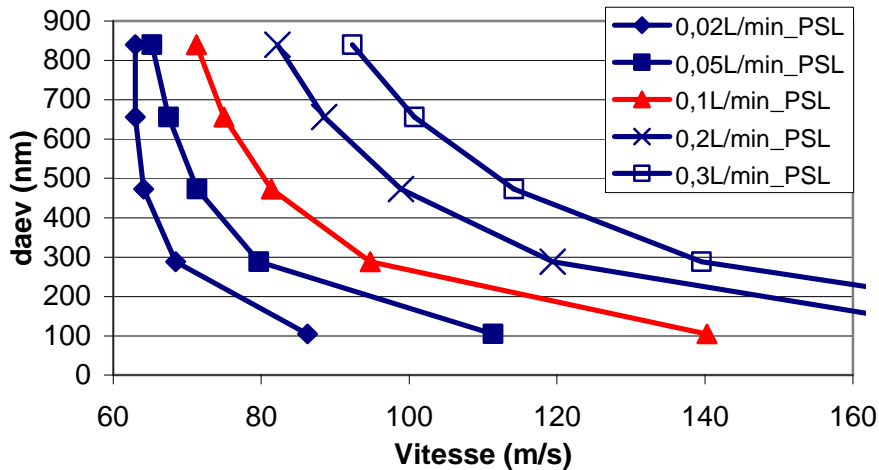


Figure III.33 : Influence du débit volumique au sein des lentilles aérodynamique sur les vitesses axiales terminales théoriques de particules de PSL.

Dans le cadre de nos expériences, le débit peut varier légèrement en fonction de l'obstruction plus ou moins importante de l'orifice d'entrée des lentilles (trou macroscopique de diamètre $df_0 = 100 \mu\text{m}$) due à l'utilisation d'une forte concentration de particules de DOP lors de l'opération d'alignement des laser (III.2.2.2, Fig.III.26). Ainsi, aucun nettoyage de l'entrée n'a eu lieu entre les expériences 2 à 4 malgré diverses opérations d'alignement. Le débit volumique lors de l'expérience 4-PSL était donc inférieur à celui des expériences 2-PSL et 3-PSL. Par conséquent, les résultats montrent bien que les vitesses des particules sont les plus faibles pour l'expérience 4-PSL. Ces observations sont également valables pour les expériences menées avec les particules de DOP (Fig.III.34).

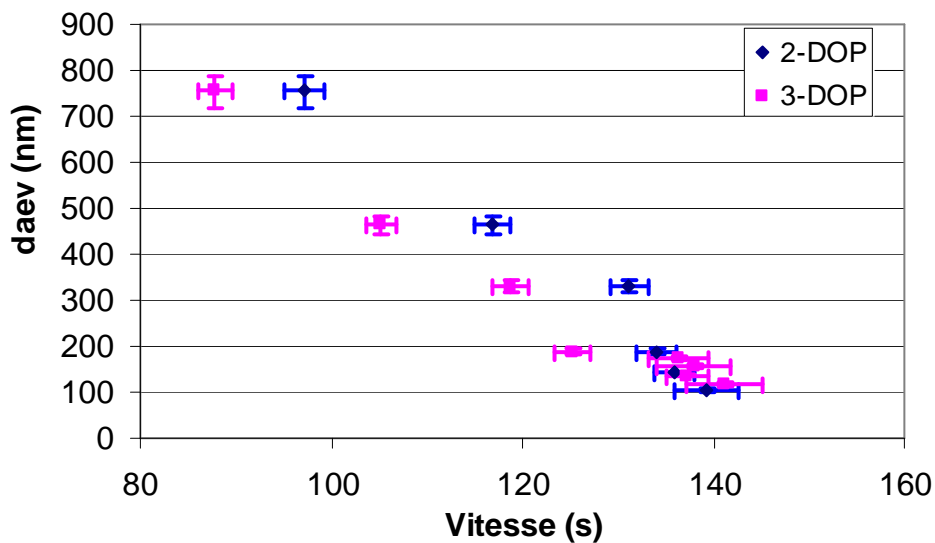


Figure III.34 : Courbes de calibration $d_{aev}=f(v_p)$ pour des particules de DOP lors des expériences 2 et 3.

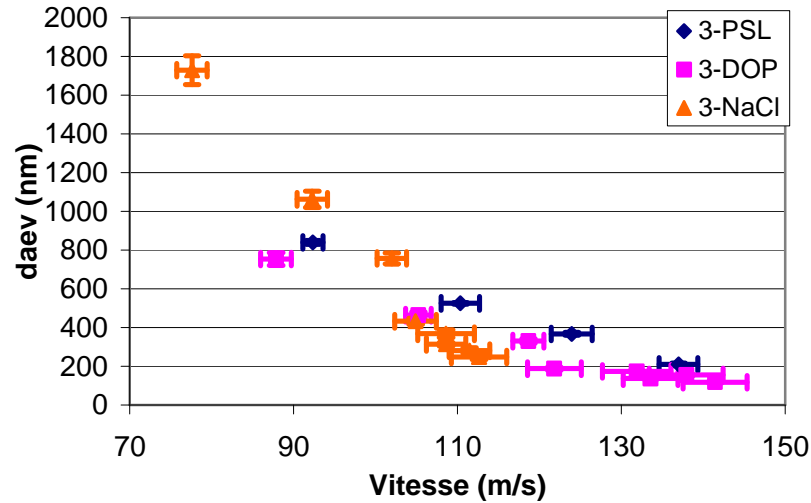
Cette discussion reste qualitative. Toutefois, cela permet de préciser qu'une attention toute particulière devra être effectuée concernant le nettoyage de l'entrée de l'instrument ainsi que la mesure et la vérification du débit au sein des lentilles pour chaque expérience menée lors des futures applications de SPLAM.

De plus, l'utilisation d'une forte concentration de particules de DOP pour l'étape d'alignement des laser doit être limitée. Cette étape d'alignement devra donc être optimisée grâce à la visualisation des signaux de détection optique. Plus ces signaux seront intenses, meilleur sera le recouvrement entre le faisceau de particules et les faisceaux laser.

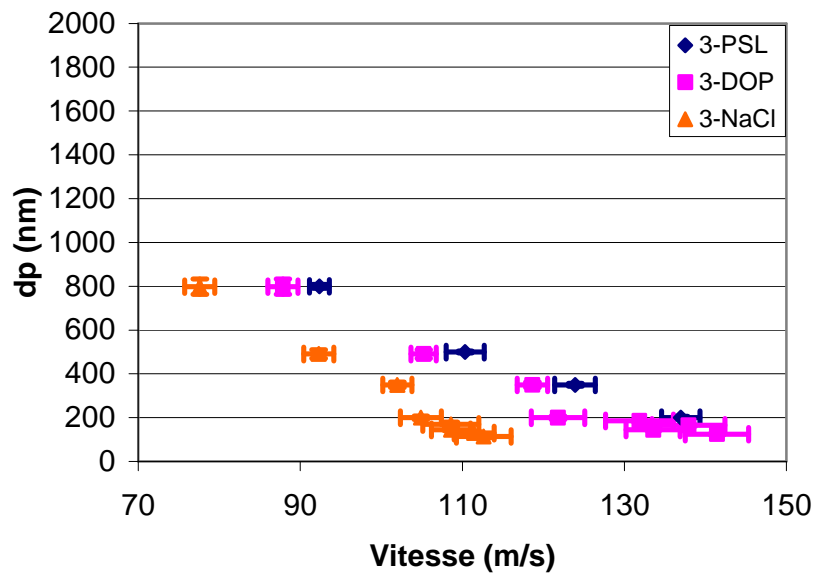
➔ Effet de la variation de la masse volumique des particules

Lors de l'expérience 3, des particules de DOP, de NaCl et de PSL ont été introduites le même jour dans les mêmes conditions expérimentales. Il est alors possible de comparer les trois courbes de calibrations obtenues. La figure III.35A en présente les résultats. Cette figure présente le diamètre aérodynamique en fonction de la vitesse et les trois courbes obtenues sont superposées. Si le diamètre physique d_p des particules est pris en compte, les courbes correspondant au PSL ($\rho_{\text{PSL}} = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$) et au DOP ($\rho_{\text{DOP}} = 0,94436 \text{ g.cm}^{-3}$) sont toujours superposées. Cependant, la courbe correspondant aux particules de NaCl ($\rho_{\text{NaCl}} = 2,165 \text{ g.cm}^{-3}$) est significativement décalée (Fig.III.35B).

Ces expériences ont permis de vérifier que la masse volumique des particules est un paramètre à prendre en compte lors de l'exploitation des résultats de détection optique obtenus dans le cadre des applications de SPLAM. Lors des applications de SPLAM, l'information brute concernant la taille des particules, fournie par la détection optique, est donc un diamètre aérodynamique. Il est important de noter que la confrontation de cette information (d_{aev}) avec la mesure du diamètre de mobilité d_m (en utilisant un DMA en amont de l'étape d'introduction de SPLAM) pourrait permettre de déterminer la masse volumique des particules analysées. Toutefois, compte-tenu de la forme des courbes ainsi que de la variabilité observée, il paraît difficile de caractériser précisément ce paramètre.



(A)



(B)

Figure III.35 : (A) Courbes de calibration $d_{aev}=f(v_p)$ pour des particules de PSL, DOP et NaCl lors de l'expérience 3, (B) Courbes de calibration $d_p=f(v_p)$ pour des particules de PSL, DOP et NaCl lors de l'expérience 3

Etant donné que les résultats présentés à la figure III.35A ont été obtenus le même jour et dans les mêmes conditions expérimentales, d'autres paramètres sont à prendre en compte afin d'expliquer la variabilité des vitesses mesurées. Ces paramètres concernent la variabilité de l'intensité de la lumière diffusée par une particule lors de son passage dans les faisceaux laser et par conséquent la position de cette dernière au sein de ces faisceaux laser. Ces paramètres feront l'objet de discussions au paragraphe III.2.2.3.γ.

III.2.2.3.β Comparaison entre calibration expérimentale et vitesses calculées des particules

Comme nous l'avons précisé précédemment, les résultats présentés au cours du paragraphe précédent sont à comparer avec les vitesses axiales terminales théoriques des particules issues du logiciel de modélisation des performances des lentilles aérodynamiques. Les principales discussions sont présentées au cours de ce paragraphe.

→ Influence des paramètres d'entrée du modèle

La figure III.36 compare les courbes de calibration expérimentale aux vitesses calculées par le modèle pour des particules de PSL, de DOP et de NaCl en fonction de leurs diamètres aérodynamiques. Les courbes de calibration expérimentales font références à la série d'expériences 3 présentée dans le paragraphe précédent.

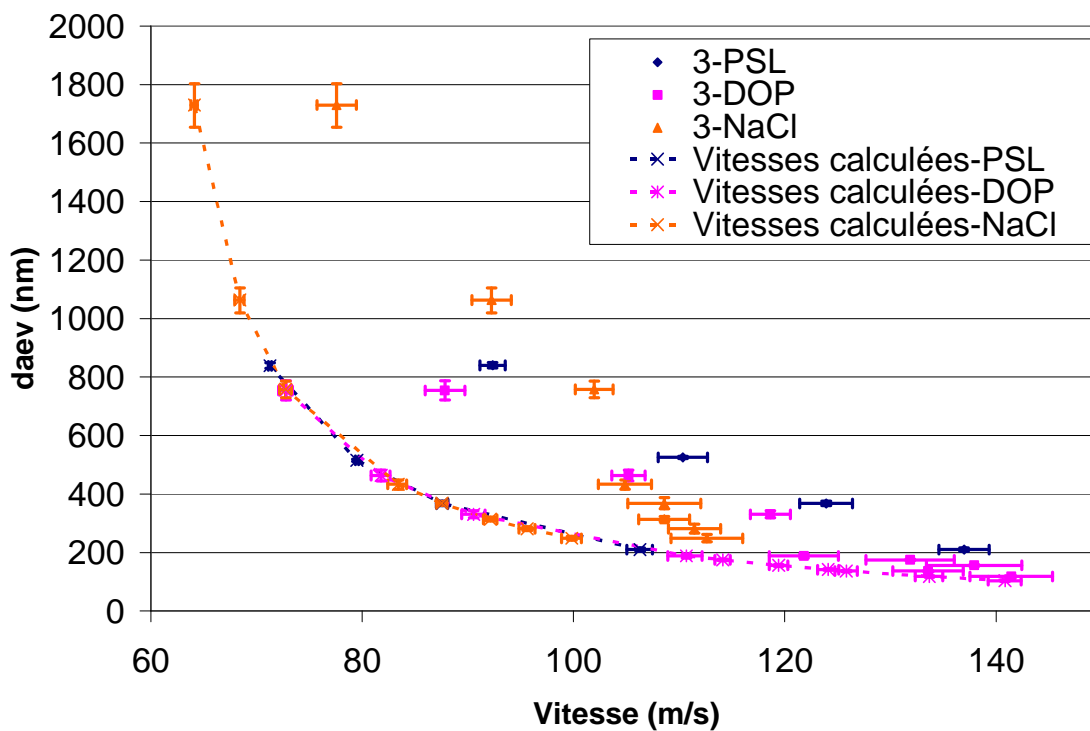


Figure III.36 : Comparaison des courbes de calibration théoriques et expérimentales obtenues pour des particules de PSL, de DOP et de NaCl.

Il apparaît un décalage notable entre les points expérimentaux et les calculs. Ainsi, quels sont le ou les paramètres d'entrée du modèle susceptible(s) d'impliquer un tel décalage ? Afin de répondre à cette question, il est nécessaire d'établir un test de sensibilité de chaque donnée d'entrée susceptible d'être variable. Ces dernières correspondent au débit, à la température et

à la variabilité des dimensions du système en fonction de la précision de l'usinage réalisé ($\pm 0,1\text{mm}$).

Les tests de sensibilité concernant **la variabilité des dimensions** au dixième de millimètre ont déjà fait l'objet d'une discussion au paragraphe III.2.1.2.γ et n'expliquent donc pas ce décalage significatif.

La figure III.37 présente la variation des vitesses théoriques de particules de PSL, de DOP et de NaCl de diamètres aérodynamiques donnés **en fonction de la température**.

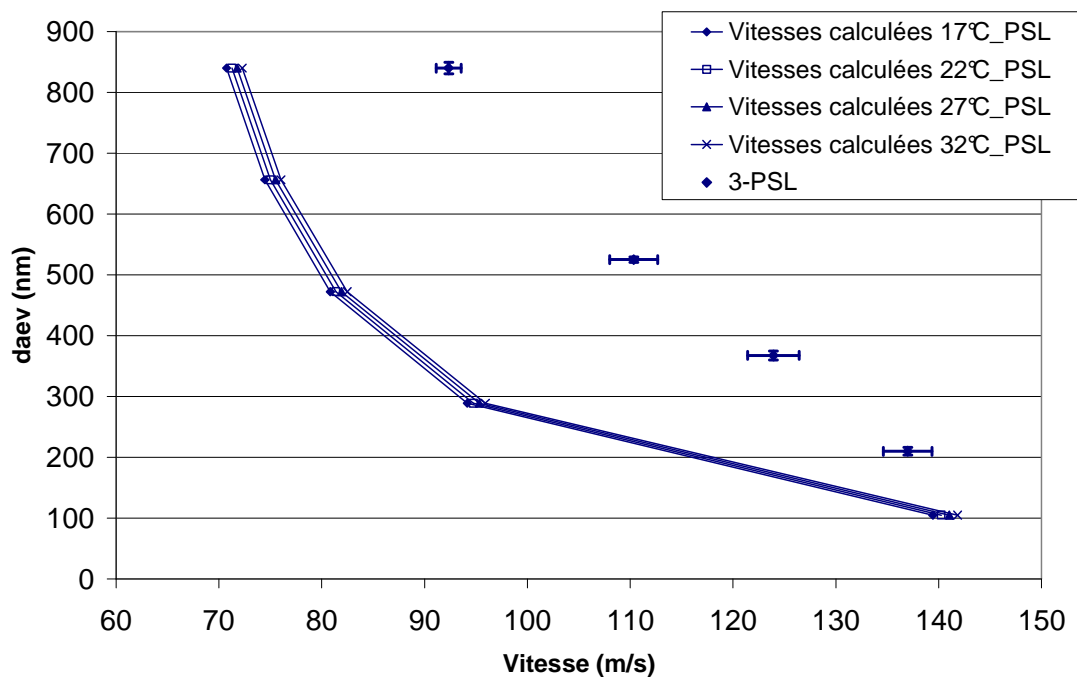


Figure III.37 : Test de sensibilité (température) sur la modélisation des courbes de calibration et comparaison avec les points expérimentaux obtenus dans le cadre de l'expérience 3 pour des particules de PSL.

Les points expérimentaux de l'expérience 3-PSL correspondant aux particules de PSL étant représentés sur ce graphique, il apparaît qu'une variation de 15°C (17°C à 32°C) engendre une variation de vitesses de 1,6 à 1,8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en moyenne pour chaque diamètre aérodynamique. La variation de température n'explique donc pas l'écart observé à la figure III.36 concernant les particules de PSL. La même conclusion est apportée pour les particules de DOP et de NaCl.

Cependant, dans le but de limiter cette faible variabilité de vitesse, un contrôle de la température ambiante devra être effectuée lors de chaque expérience menée dans le cadre des applications de l'instrument SPLAM.

- Nous avons précédemment évoqué le fait que la **variation de débit** engendre une forte modification des vitesses des particules lors de la présentation de la figure III.33. Ces variations sont à nouveau présentées à la figure III.38 et présentent seulement les vitesses théoriques des particules de PSL obtenues avec des débits de 0,1 et 0,3 L.min⁻¹ dans un souci de clarté. Les points expérimentaux des quatre expériences menées avec les particules de PSL y sont également présentés sans aucunes barres d'erreurs.

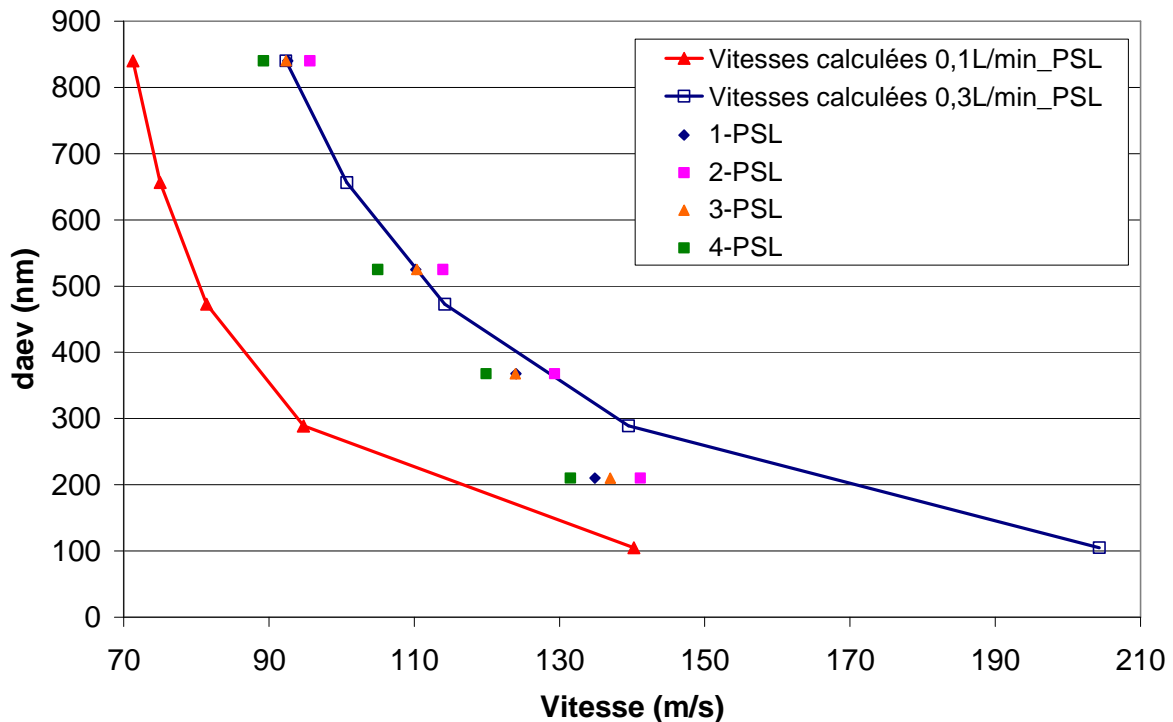


Figure III.38 : Test de sensibilité sur la modélisation des courbes de calibration et comparaison avec les points expérimentaux. Variation du débit pour des particules de PSL.

Sachant que notre débit expérimental est de 0,083 L.min⁻¹, il apparaît que le débit doit être de 0,3 L.min⁻¹ afin que les points théoriques soient en accord avec nos points expérimentaux. Une telle variation de débit est impossible et ne peut donc pas expliquer le décalage observé.

➔ Méthode de calcul des vitesses dans le modèle de Xiaoliang Wang

Les tests de sensibilité sur les paramètres d'entrée n'ayant pas permis d'expliquer ce décalage entre les points expérimentaux et théoriques, il est nécessaire d'analyser la méthode de calcul des vitesses axiales terminales du modèle. Ce calcul est basé sur l'équation II.4, reliant la vitesse v_p d'une particule au nombre de Stokes St , déterminée par la régression d'un ensemble de points expérimentaux et obtenus à l'aide du logiciel de mécanique des fluides *Fluent*.

$$\frac{v_p}{c} = \frac{(0,939 + 0,09St)}{(1 + 0,543St)} \quad (\text{III.7})$$

Les points expérimentaux et modélisés ainsi que la régression utilisée sont présentés à la figure III.39 et correspondent à différents systèmes de lentilles aérodynamiques présentés dans le tableau III.4 (Wang et al., 2006a).

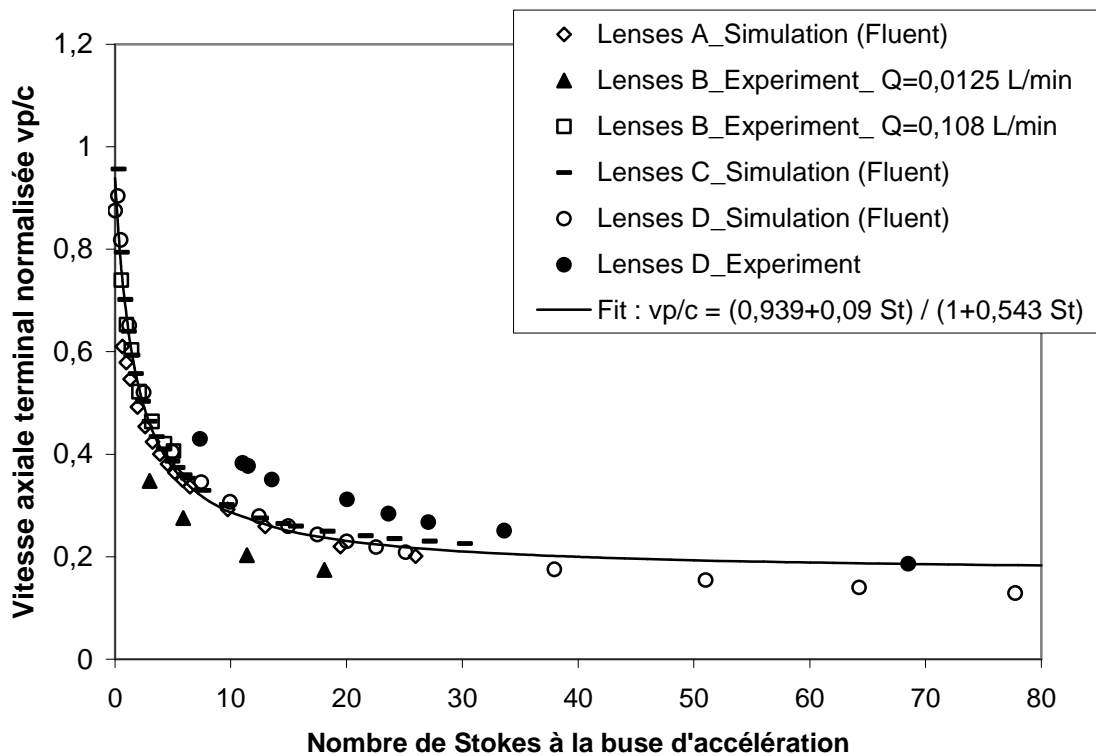


Figure III.39 : Vitesses axiales terminales normalisées des particules pour différents systèmes de lentilles aérodynamiques présentés dans le tableau III.4 (Wang et al., 2006a).

Tableau III.4 : Description de quatre systèmes de lentilles aérodynamiques impliqués au sein du modèle de Xiaoliang Wang (Wang et al., 2006a).

Système de lentilles aérodynamiques	Diamètre de la buse (mm)	Diamètre interne des entretoises (mm)	Diamètre de l'entrée de la buse (mm)	Longueur de l'entrée de la buse (mm)	Gaz	Transmission (nm)
A (Wang et al., 2005b)	2,76	10	6	5	He	3-30
B (Liu et al., 1995b)	3,0	10	6	10	Air	25-250
C (TSI AFL-050)	3,2	17,78	7,62	17,78	Air	50-500
D (TSI AFL-100)	1,48	17,78	7,62	17,78	Air	100-3000

Les points théoriques, notés *simulation*, concernant les systèmes de lentilles A, C et D (Tab.III.4). Les points expérimentaux, quant à eux, sont notés *experiment* et concernent les systèmes de lentilles B (pour deux valeurs de débit volumique Q) et D. Sur cette figure, seul

le système D précédemment évoqué présente simultanément des données expérimentales et théoriques.

La méthode de calcul pour parvenir à tracer les vitesses des particules en fonction du nombre de Stokes a été décrite au cours de la partie I et un bref rappel est présenté ici. En régime moléculaire libre ($Kn \gg 1$), le nombre de Stokes St est défini tel que :

$$St = \frac{\rho_p d_{aev}^2 c C_c}{18\mu d f_n} \quad (III.8)$$

La seule variable ici est le diamètre d_{aev} associé à une vitesse. Il faut savoir que le coefficient de correction de Cunningham C_c dépend également de d_{aev} . Il est alors possible de lier un nombre de Stokes à une vitesse. Les vitesses présentées à la figure III.39 sont des vitesses normalisées à la vitesse du son c dans le gaz porteur considéré telle $c = \sqrt{\gamma RT_1 / M}$ avec $\gamma = 1,4$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$ et $M = 28 \text{ g.mol}^{-1}$.

En considérant cette méthode de calcul, il est possible de tracer les vitesses axiales terminales normalisées calculées (losanges rouges, Fig.III.40) et expérimentales (triangles rouges, Fig.III.40) en fonction du nombre de Stokes obtenues dans le cadre de la calibration de la détection optique de SPLAM (Fig.III.40). Les données expérimentales correspondent à l'expérience 1-PSL.

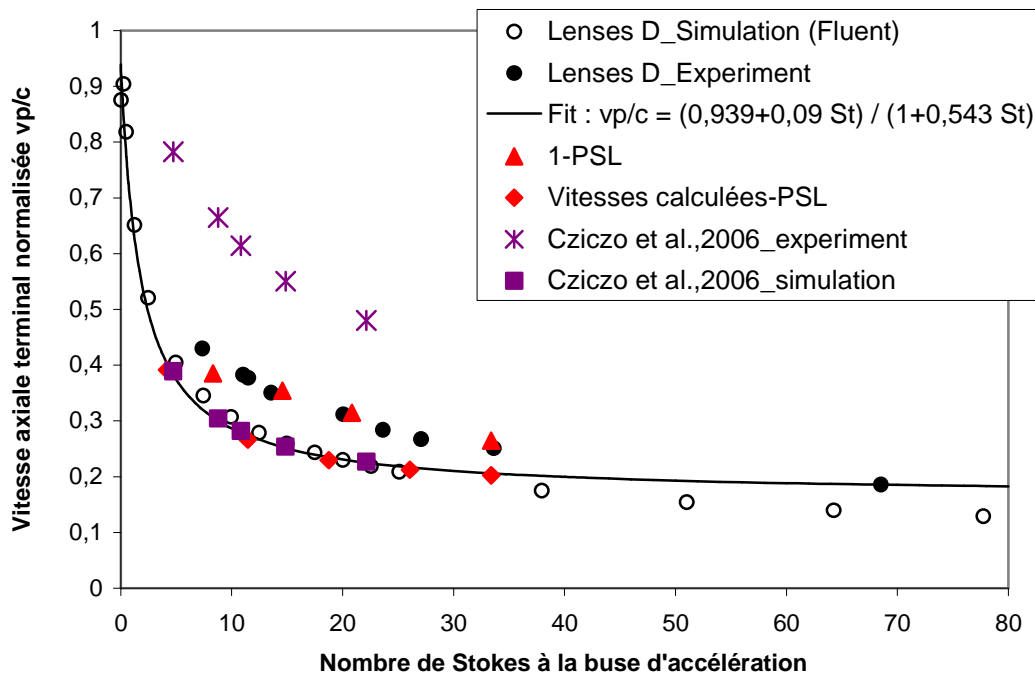


Figure III.40 : Représentation de vitesses axiales terminales normalisées théoriques et expérimentales en fonction du nombre de Stokes pour le système D, l'ALS de l'instrument SPLAM et l'ALS de Cziczo et al. (2006).

Les données expérimentales (étoiles violettes, Fig.III.40) et théoriques (carrés violets, Fig.III.40) du système de lentilles aérodynamiques de Cziczo et al. (2006) sont également présentées. Les données théoriques ont été obtenues en utilisant intégrant les dimensions de ce système dans le modèle de Xiaoliang Wang. Ces dernières sont résumées dans le tableau II.1C. Cependant d'autres détails techniques complémentaires sont nécessaires afin d'utiliser le modèle. Ces détails concernent le débit volumique ($0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), le diamètre interne du tube ($d_{s_n} = 10 \text{ mm}$), la longueur de la chambre de relaxation ($l_{cr} = 100 \text{ mm}$), la longueur des entretoises ($l_i = 50 ; 50 ; 50$ et $l_{sn} = 60 \text{ mm}$) et les dimensions de la buse d'accélération ($d_{ba} = 6 \text{ mm}$; $l_{ba} = 10,08 \text{ mm}$; $d_{f_{n+1}} = 3 \text{ mm}$).

Il apparaît sur la figure III.40 un écart important entre les données modélisées et expérimentales pour les lentilles aérodynamiques de SPLAM, de Cziczo et al. (2006) et du système D. Ce graphique reste cependant rassurant dans le fait que l'écart correspondant au système D est similaire au décalage entre les points modélisés et expérimentaux de SPLAM étant donné que ce dernier correspond à un système de lentilles aérodynamique très similaire à celui de SPLAM (Tab.III.4).

Les vitesses modélisées ne sont donc pas en accord avec les valeurs expérimentales pour différents systèmes et ceci est dû au paramétrage du modèle (relation III.7). Cependant, ce modèle nous a permis d'évaluer la variation de la vitesse des particules en fonction de la variation de différents paramètres correspondants au débit volumique dans les lentilles, à l'influence de la température ainsi qu'à la masse volumique des particules considérées.

III.2.2.3. γ Intensités de lumière diffusée et largeurs d'impulsions

Afin d'exploiter au maximum les informations obtenues lors de la détection optique, d'autres paramètres peuvent être exploités. Ces derniers correspondent à l'intensité de lumière diffusée par les particules et aux largeurs d'impulsions Δt . Le but de l'exploitation de ces deux paramètres est de déterminer simultanément le diamètre optique d_o d'une particule et son diamètre aérodynamique d_{aev} lors des applications de SPLAM.

Ainsi, nous discuterons dans un premier temps les résultats obtenus dans le cadre de l'exploitation des intensités de lumière diffusées. Un second paragraphe sera ensuite dédié à la discussion des résultats correspondant à l'exploitation des largeurs d'impulsion.

→ L'intensité des impulsions

Comme nous l'avons décrit en partie II, plusieurs études par SMA ont été menées afin d'accéder aux diamètres des particules analysées à partir de l'exploitation des intensités de lumière diffusée lors de leurs passages au sein d'un unique faisceau laser. Ceci a d'ailleurs fait l'objet d'un développement très récent pour l'AMS de la société Aerodyne (Cross et al., 2008a).

Il est important de préciser que les diamètres déduits lors de ces études ne correspondent plus à des diamètres aérodynamiques. On les nomme diamètres optique d_o . Lors de la mesure simultanée de d_o et du diamètre aérodynamique d_{aev} , la masse volumique ρ_p de la particule peut être déduite telle que $\rho_p = (d_{aev}/d_o)\rho_0$ (Cross et al., 2008b).

Dans un souci de clarté, seuls les résultats expérimentaux concernant les particules de PSL sont présentés tout au long de ce paragraphe et les diamètres associés correspondent aux diamètres physiques d_p .

Parallèlement à ces travaux expérimentaux, des modélisations ont été effectuées avec le logiciel DELPI V1.1 dans le but de calculer la quantité théorique de lumière diffusée à un angle spécifique pour une particule traversant un laser de longueur d'onde, de puissance et de diamètre donnés.

Pour ce faire, on définit la section efficace de diffusion comme étant le produit de l'efficacité de diffusion Q_{diff} et de la section géométrique πr_p^2 d'une particule de rayon r_p . Ainsi, l'intensité de lumière diffusée totale dans tout l'espace est donnée par :

$$I_{diff\ tot} = (Q_{diff} (\pi r_p^2)) \left(\frac{P_{laser}}{\pi r_{laser}^2} \right) \quad (III.9)$$

Avec P_{laser} la puissance du laser considéré et πr_{laser}^2 la section droite du faisceau laser de rayon r_{laser} . L'intensité de lumière diffusée à un angle considéré, en l'occurrence 34° , est alors donné par :

$$I_{diff\ 34^\circ} = (Q_{diff} (\pi r_p^2)) \left(\frac{P_{laser}}{\pi r_{laser}^2} \right) \left[\frac{\int_{34^\circ - \Omega}^{34^\circ + \Omega} f^{diff}(\theta) d\theta}{\int_{0^\circ}^{360^\circ} f^{diff}(\theta) d\theta} \right] \quad (III.10)$$

Avec, $\int_{0^{\circ}}^{360^{\circ}} f^{diff}(\theta)$ et $\int_{34^{\circ}-\Omega}^{34^{\circ}+\Omega} f^{diff}(\theta)$ les intégrales des fonctions de diffusion $f^{diff}(\theta)$ respectivement dans tout l'espace et à $\theta = 34^{\circ} \pm \Omega$ avec $\Omega = 13^{\circ}$ précédemment déterminé d'après la surface de détection du photomultiplicateur.

Ce logiciel permet de calculer la valeur de Q_{diff} , à une longueur d'onde donnée, pour une particule de diamètre donné et possédant un indice de réfraction m donné. Les indices de réfraction, à 403 nm, de particules de PSL, de NaCl et de DOP ont respectivement été déterminé par Ma et al. (2003), dans l'encyclopédie Universalis (2005), et dans le Handbook of Chemistry and Physics (2005). Le tableau III.5 présente l'ensemble de ces indices.

Tableau III.5 : Indices de réfraction à 403nm pour des particules de PSL, DOP et NaCl

m	PSL	DOP	NaCl
	(Ma et al. 2003)	(Handbook of Chemistry and Physics, 2005)	(Encyclopédie Universalis, 2005)
n	1,6048	1,486	1,563
k	$4.10^{-4} \pm 3.10^{-4}$	/	/

En considérant l'ensemble de ces paramètres, ce logiciel permet également de modéliser la fonction de diffusion $f^{diff}(\theta)$ dans tout l'espace. A l'issue de ces modélisations, il est alors possible d'estimer $I_{diff34^{\circ}}$ pour une particule de diamètre donné.

Les modélisations de l'évolution des intensités de lumière diffusées à chaque laser (L1 et L2) en fonction du diamètre d_p pour chaque type de particules sont présentées à la figure III.41. Il apparaît nettement une augmentation de l'intensité de la lumière diffusée à 34° lorsque le diamètre des particules tend vers la longueur d'onde du laser ($\lambda = 403\text{nm}$). Lorsque le diamètre des particules est supérieur à λ , l'intensité moyenne de lumière diffusée décroît.

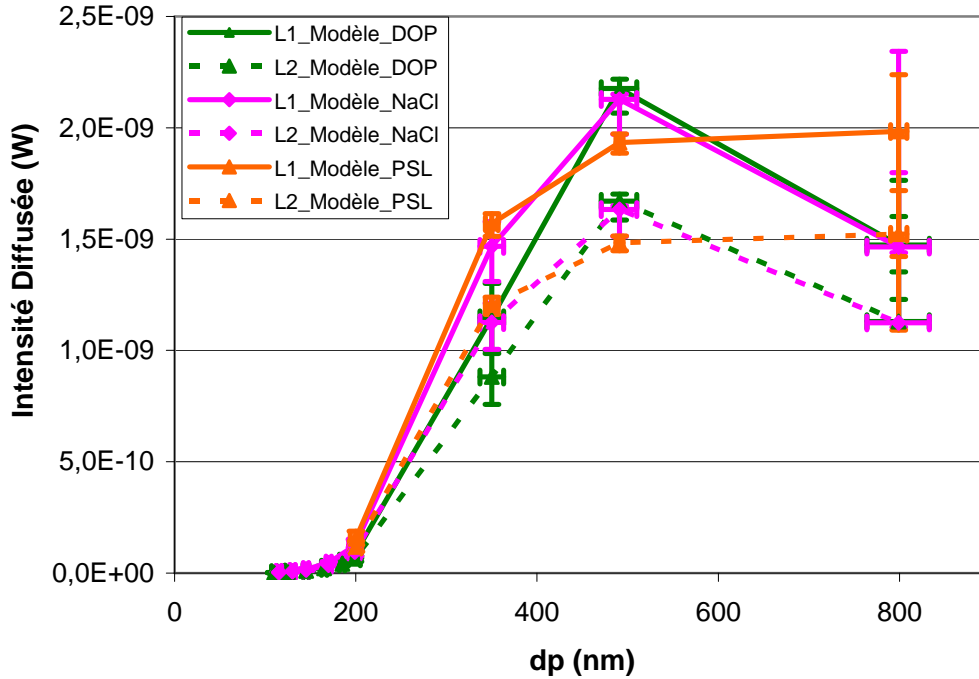


Figure III.41 : Modélisations de l'évolution de l'intensité de lumière diffusée à 34° en fonction du diamètre de particules de PSL, DOP et NaCl et pour chaque laser (L1 et L2).

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec ces modélisations nous permettra simplement de conclure sur une correcte évolution de nos signaux d'intensité de lumière diffusée. Au cours des paragraphes suivants les résultats présentés concernent seulement les expériences 1 et 2 pour les particules de PSL dans un souci de clarté de présentation. Les barres d'erreurs représentent un intervalle de confiance à 95%.

Ainsi, la figure III.42 présente la variation des intensités de lumière diffusées à chaque laser (L1 et L2) en fonction du diamètre d_p pour l'expérience 2-PSL. A l'instar des précédentes modélisations, il apparaît une augmentation moyenne de la quantité de lumière diffusée lorsque le diamètre des particules augmente. Il faut cependant noter la présence de grandes barres d'erreurs sur ces variations. A première vue, il apparaît donc difficile de déterminer le diamètre d'une particule sur la base de tels résultats. Les expériences correspondant aux autres types de particules et menées dans le cadre de la calibration de la détection optique de SPLAM ont également fait l'objet d'une même analyse et conduisent à la même conclusion.

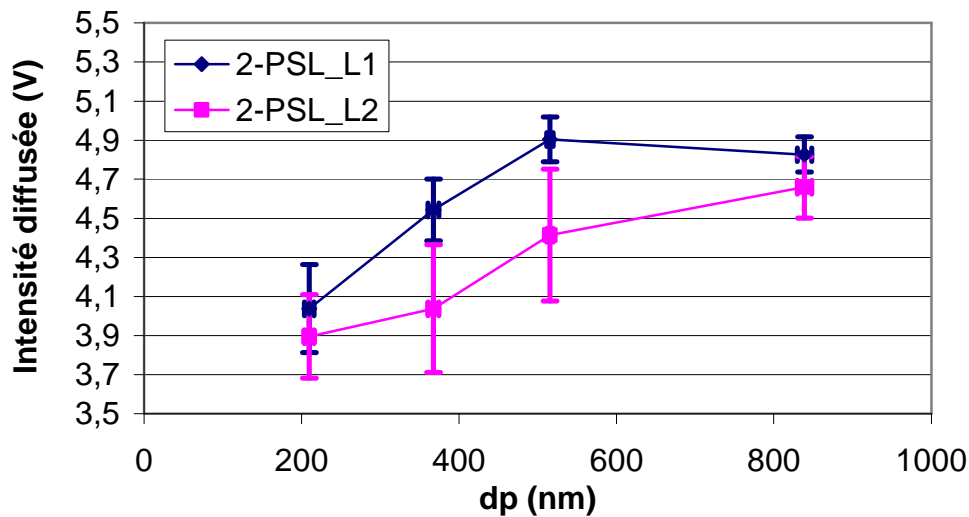


Figure III.42 : Variation de l'intensité de lumière diffusée en fonction du diamètre d_p de particules de PSL dans le cadre de l'expérience 2.

La figure III.43 présente également la variation de la lumière diffusée par des particules de PSL au sein de la détection optique de l'instrument PALMS (Lee et al., 2002). Le laser utilisé est un Nd :YAG ayant une longueur d'onde de 532 nm et une puissance de 78 mW. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type par rapport à la valeur moyenne représentée par des points noirs. Les chiffres indiqués au dessus de chaque écart type correspondent au nombre d'impulsions analysées.

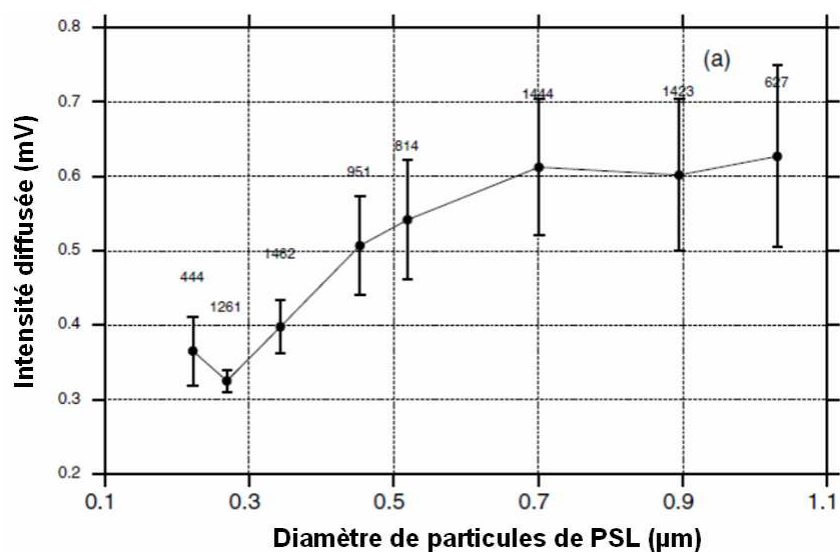


Figure III.43 : Variation de l'intensité de lumière diffusée en fonction du diamètre de particules de PSL au sein de la détection optique de l'instrument PALMS (Lee et al., 2002).

L'augmentation de la lumière diffusée pour les grosses particules est également observé mais les auteurs aboutissent néanmoins à la même conclusion : la détermination de la taille de particules, basée sur l'intensité du signal de lumière diffusée, n'est pas possible ici.

En effet, comme nous l'avons laissé entendre au paragraphe III.2.2.3.α, différents facteurs interviennent dans la quantité de lumière diffusée par une particule. Outre la forme, la composition chimique de la particule et sa taille bien évidemment, ces facteurs concernent la position de la particule dans le faisceau laser (Lee et al., 2002) et la distribution spatiale de puissance au sein faisceau laser. Il paraît donc important d'évaluer ces deux derniers paramètres afin d'en tenir compte lors de l'exploitation de l'intensité de la lumière diffusée par des particules et d'accéder ainsi au diamètre optique d_o .

Un moyen d'y parvenir est de lier le temps de résidence τ d'une particule au sein d'un faisceau laser à la largeur Δt de l'impulsion électronique issue des photomultiplicateurs. L'ensemble de ces discussions est présenté au paragraphe suivant.

→ La largeur des impulsions

La figure III.44 présente l'évolution de la largeur Δt des impulsions électroniques issues des photomultiplicateurs liés à chaque laser (L1 et L2) en fonction du diamètre d_p de particules de PSL. Il apparaît nettement que Δt augmente avec d_p .

Considérons une particule ayant une vitesse $v_{\text{particule},dp} = 100 \text{ m.s}^{-1}$ passant au centre des faisceaux laser de diamètres $d_{\text{laser}} = 760 \mu\text{m}$ environ. Le temps de résidence τ de la particule passant au centre des faisceaux laser, défini comme $\tau = d_{\text{laser}} / v_{\text{particule},dp}$, est donc de $7,6 \mu\text{s}$. Cet ordre de grandeur correspond à l'échelle de Δt indiquée sur la figure III.44.

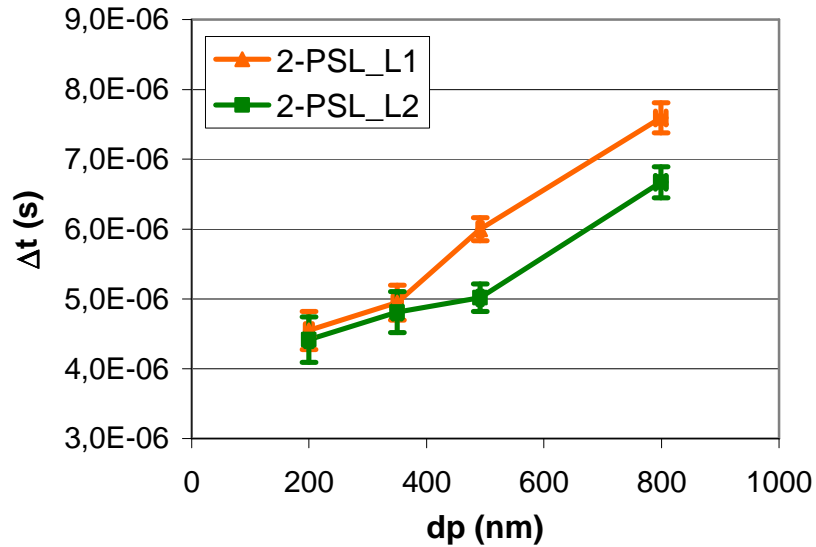


Figure III.44 : Variation de Δt en fonction du diamètre d_p de particules de PSL à chaque laser (L1 et L2) pour l'expérience 2.

En toute logique, pour chaque particule de diamètre donné, le rapport $\Delta t/\tau$ doit être égale à 1 si la particule passe au centre du faisceau. Si la particule ne le traverse pas strictement au centre, ce rapport est inférieur à 1. La figure III.45 permet de situer les valeurs du rapport $\Delta t/\tau$ indiquant des repères spatiaux permettant d'estimer la position d'une particule au sein d'un des deux demi cercles correspondants à la section droite des faisceaux laser L1 et L2.

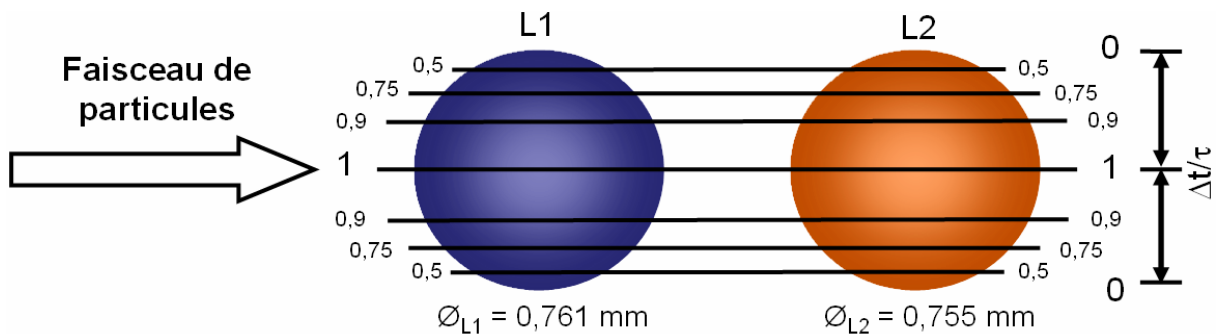


Figure III.45 : Valeurs du rapport $\Delta t/\tau$ indiquant alors des repères spatiaux permettant d'estimer la position d'une particule au sein d'un des demi cercles correspondants à la section droite des faisceaux laser.

La figure III.46 présente alors l'évolution des valeurs du rapport $\Delta t_x/\tau_x$ en fonction du diamètre de particules de PSL, aux deux laser L_x avec $x = 1$ ou 2 , pour les expériences 1 et 2. Les données utilisées ici correspondent aux valeurs moyennes obtenues sur une centaine de

particules. Les barres d'erreurs ne sont pas présentées pour plus de clarté. La coupe du faisceau laser situé en bas à droite de la figure permet de situer les positions déterminées au sein d'un des deux demi cercles correspondants à la section droite d'un faisceau laser L_x . Ces résultats montrent que le rapport moyen n'est jamais unitaire.

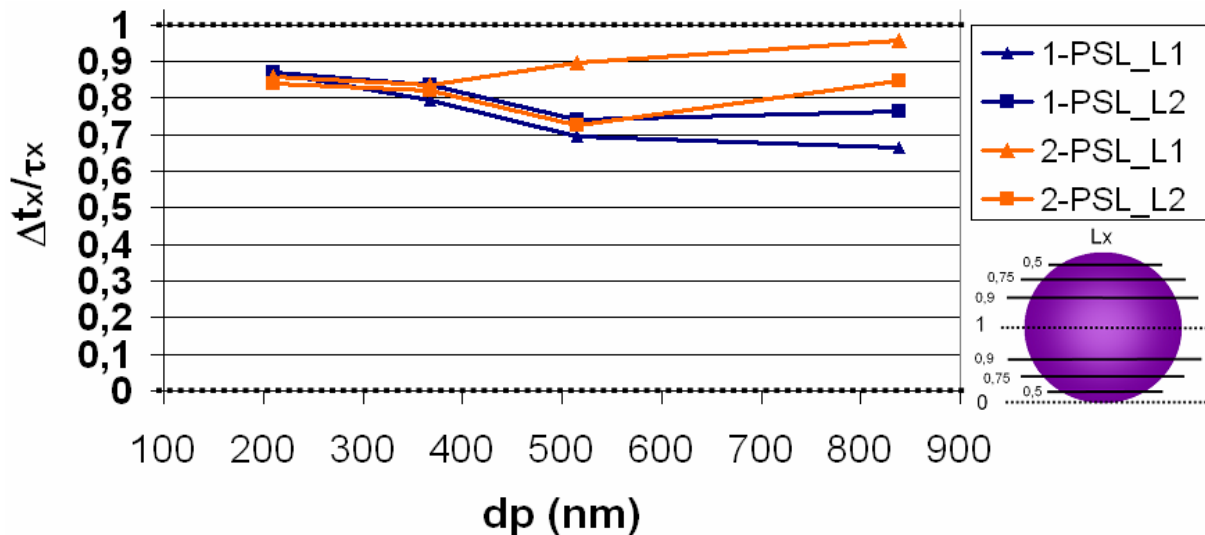


Figure III.46 : Variation du rapport $\Delta t_x/\tau_x$ en fonction du diamètre d_p de particules de PSL, aux deux laser L_x avec $x = 1$ ou 2 pour les expériences 1 et 2 : estimation des positions de particules de diamètre d_{aev} donné dans les faisceaux laser.

La figure III.46 montre clairement que les particules de plus grands diamètres sont plus centrées dans les faisceaux laser L1 et L2 au cours de l'expérience 2 en comparaison avec l'expérience 1. En effet, pour $d_{aev} = 840$ nm, les rapports $\Delta t_1/\tau_1$ et $\Delta t_2/\tau_2$ sont respectivement égaux à 0,95 et 0,85 pour l'expérience 2 alors qu'ils sont égaux respectivement à 0,66 et 0,76 pour l'expérience 1.

Le paragraphe III.2.1.2.α a permis de comprendre que les particules les plus grosses sont principalement situées au centre du faisceau de particules alors que les plus petites ont une divergence plus importante et se situent aussi bien au centre du faisceau de particules qu'en périphérie. Ainsi, cette modification des positions pour les plus grands diamètres est due à l'opération d'alignement visuel des laser précédemment décrite (III.2.2.2, Fig.III.26) et réalisé entre les expériences 1 et 2.

Pour plus de clarté, les résultats de la figure III.46 peuvent être schématisé comme le montre les figures III.47A et B. Ces figures présentent respectivement les schémas de la configuration de l'alignement du faisceau de particules avec le faisceau laser pour les expériences 1 et 2.

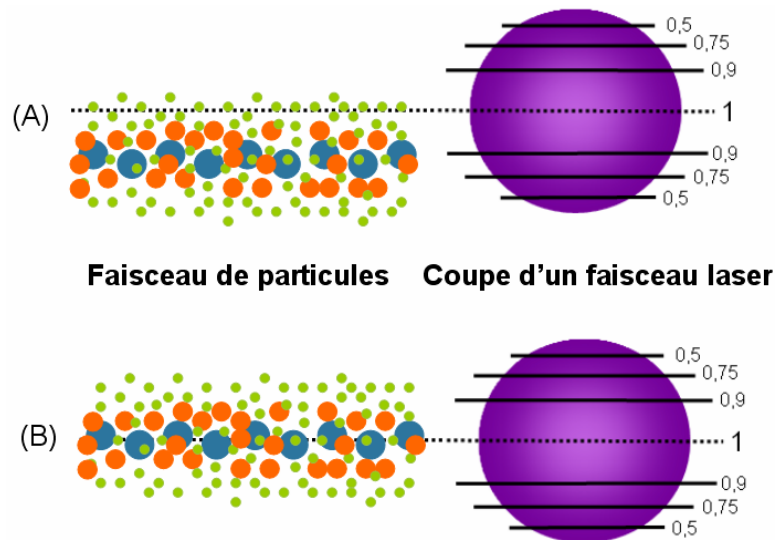


Figure III.47 : (A) Schéma de la configuration de l'expérience 1, (B) Schéma de la configuration de l'expérience 2.

Il nous est alors possible d'estimer la position des particules grâce au rapport $\Delta t/\tau$ au sein de chaque faisceau laser en fonction du diamètre de ces dernières. Lorsqu'une particule passe au sein du faisceau laser à une position donnée, l'intensité de la lumière diffusée dépend indéniablement de la puissance reçue par la particule. Le paragraphe suivant expose les discussions concernant la comparaison entre position, puissance incidente des laser et intensité de lumière diffusée par les particules de diamètres donnés.

→ Comparaison entre position, puissance incidente et intensité de lumière diffusée

La relation entre la position d'une particule dans un faisceau laser, la puissance reçue et l'intensité de sa lumière diffusée est schématiquement représentée par la figure III.48. En effet, considérons une distribution spatiale gaussienne de la puissance au sein d'un faisceau laser à l'instar des laser de la chambre de détection optique de SPLAM. Ainsi, une petite particule qui passe au centre d'un tel faisceau (particule bleue) diffusera autant de lumière qu'une plus grosse qui passe à l'extérieur du faisceau (particule verte). Il est donc aisé de comprendre la dépendance entre intensité de lumière diffusée et position de la particule dans le faisceau laser.

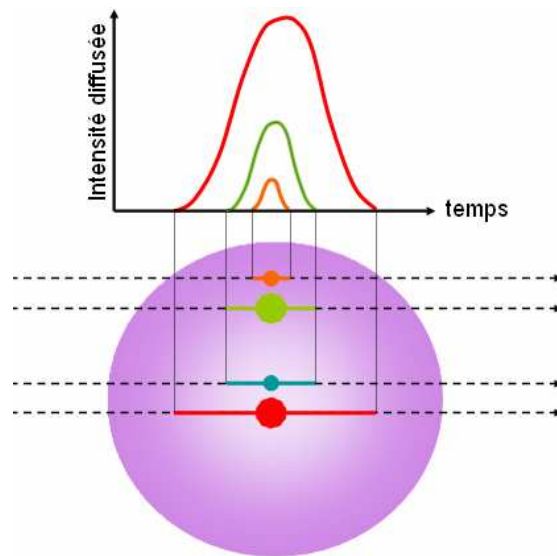


Figure III.48 : Variation de l'intensité de lumière diffusée d'une particule en fonction de sa position dans un faisceau laser qui possède une distribution gaussienne de puissance.

La figure III.49 représente la position de particules de PSL lors de l'expérience 2-PSL (échelle de gauche sur le graphique) de diamètres d_p donnés en fonction de l'intensité de lumière diffusée (échelle de droite sur le graphique) au sein des deux faisceaux laser L1 et L2. Toujours dans un souci de clarté, les barres d'erreurs qui caractérisent la variation de l'intensité de lumière diffusée pour un diamètre donné ne sont pas présentées.

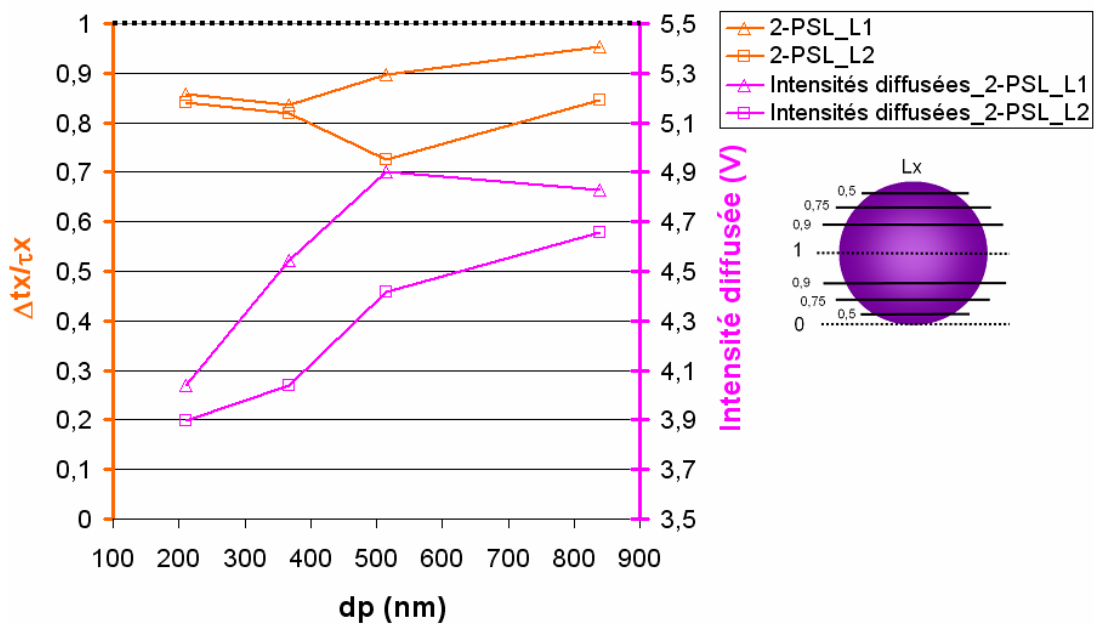


Figure III.49 : Lien entre la position de particules (échelle de gauche) de d_p donné dans les faisceaux laser L1 et L2 et l'intensité de lumière diffusée par ces dernières (échelle de droite) pour l'expérience 2.

Ainsi, nous vérifions expérimentalement que des petites particules situées au centre des faisceaux laser diffusent moins que des plus grosses particules également centrées. Mais l'intensité de lumière diffusée par une particule de diamètre donné à une position donnée est directement liée à la quantité de puissance disponible à cette position dans le faisceau laser.

La caméra précédemment évoquée (Gentec, Beam'R, III.2.2.1) nous a permis de connaître la distribution spatiale de puissance dans les faisceaux laser L1 et L2 selon la coupe perpendiculaire au faisceau de particules (Fig.III.50).

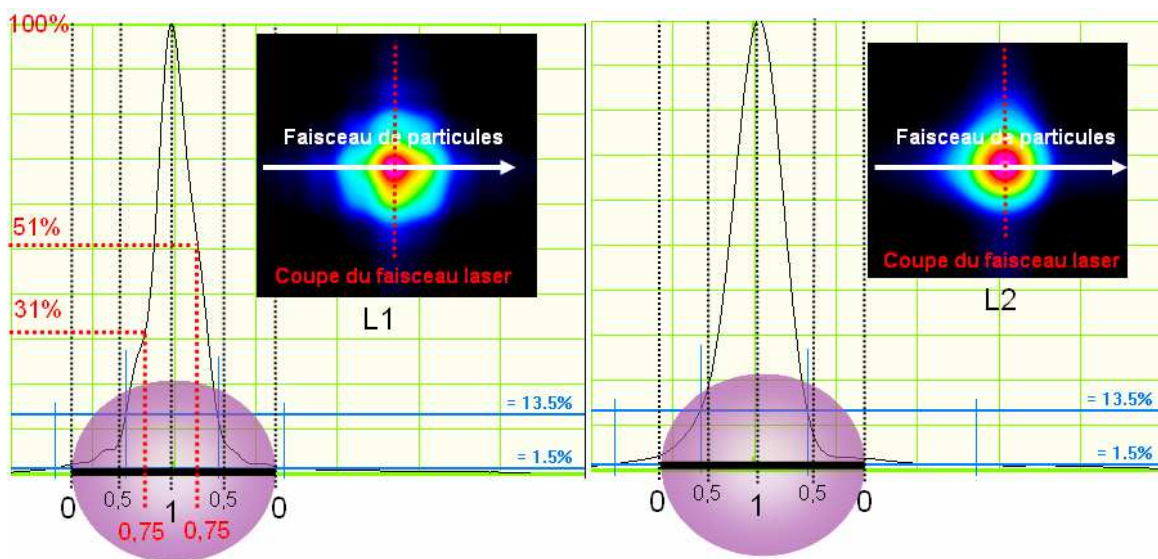


Figure III.50 : Profils des laser L1 et L2 selon la coupe perpendiculaire au faisceau de particules obtenus avec la caméra Beam'R (Gentec).

Il est alors possible d'évaluer la puissance normalisée à l'énergie maximum (100%, disponible au centre du faisceau) reçue par une particule en fonction de sa position dans le faisceau laser. A titre d'exemple, une particule située à la position 0,75 au sein du demi cercle gauche de la section droite de L1, qui représente en réalité la partie haute du faisceau laser, recevra une puissance de 31% (Fig.III.50). Alors que la puissance reçue par cette particule située à cette position dans le demi cercle droit de la section droite de L1, qui représente en réalité la partie basse du faisceau laser, recevra une puissance d'environ 51%. On estimera par la suite qu'une telle particule reçoit $41 \pm 10 \%$ de la puissance maximum disponible.

Ainsi, il est aisé de comprendre qu'un léger décalage de position au sein d'un faisceau laser contribue à une différence de puissance reçue assez importante. Par conséquent les intensités

de lumière diffusée seront très variables pour de faibles différences de positions pour une particule de diamètre donné.

En utilisant les distributions de puissances précédemment présentées à la figure III.50, il est possible de normaliser l'intensité de lumière diffusée d'une particule de PSL de diamètre donné au pourcentage de puissance maximum reçue. Nous rappelons que ceci est nécessaire afin de s'affranchir de la position des particules dans le faisceau laser et donc de déterminer le diamètre optique d_o de particules à partir de l'intensité de leur lumière diffusée. La figure III.51 présente les résultats obtenus dans le cadre de l'expérience 2-PSL.

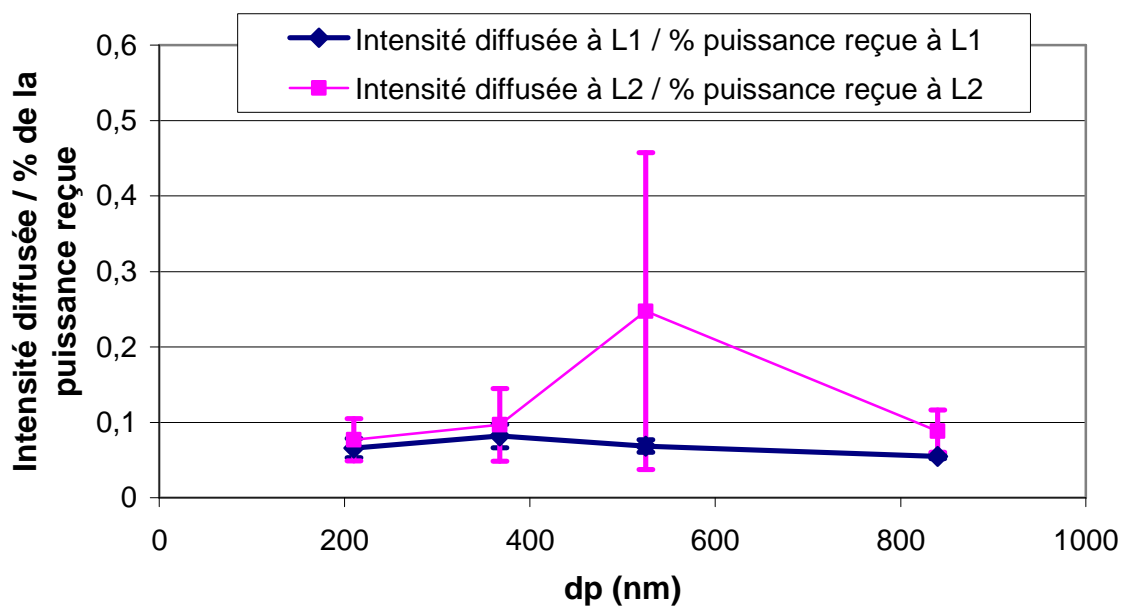


Figure III.51 : Évolution de l'intensité de lumière diffusée normalisée de particules de PSL en fonction du diamètre d_p pour l'expérience 2-PSL.

En considération des fortes incertitudes présentées sur cette figure et surtout du fait que les intensités de lumière diffusée moyennes n'évoluent pas en fonction du diamètre, il n'est donc pas possible d'accéder au diamètre optique d_o d'une particule en exploitant son signal d'intensité de lumière diffusée même en prenant en compte la position de ces dernières au sein du faisceau laser. De plus, les particules utilisées pour ces expériences sont des particules de PSL sphériques ayant donc une composition homogène et un indice de réfraction connu. Il est aisé de comprendre que dans le cas de l'étude de particules possédant des formes et des compositions chimiques bien plus complexes, à l'instar de particules prélevées sur le terrain,

les signaux de lumière diffusée sont inexploitable dans le but d'accéder au diamètres des particules.

III.2.2.3. δ Détermination de la limite de détection en taille de la détection optique

Deux compteurs digitaux à 10 MHz (Truemeter, modèle 7000) ont également été conçus afin de déterminer sa limite de détection en taille. Ces deux compteurs, associés aux deux laser L1 et L2, comptabilise une particule lorsque l'intensité de sa lumière diffusée à chaque laser dépasse un seuil déterminé expérimentalement. Le nombre de particules comptées sur une période définie est alors converti en nombre de particules par cm^3 connaissant le débit d'échantillonnage de $0,083 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La figure III.52 présente un exemple de comptages réalisés à chaque laser L1 et L2 sur des particules de DOP préalablement classées par un DMA (montage expérimental de la figure III.28). Les points bleus présentés à la figure III.52 correspondent aux comptages moyens réalisés par un compteur à noyaux de condensation (CPC modèle 3010, TSI) pour chaque diamètre sélectionné. Les blancs présentés sur ce graphique correspondent à un balayage du montage expérimental par de l'azote U filtrée à 0,22 microns.

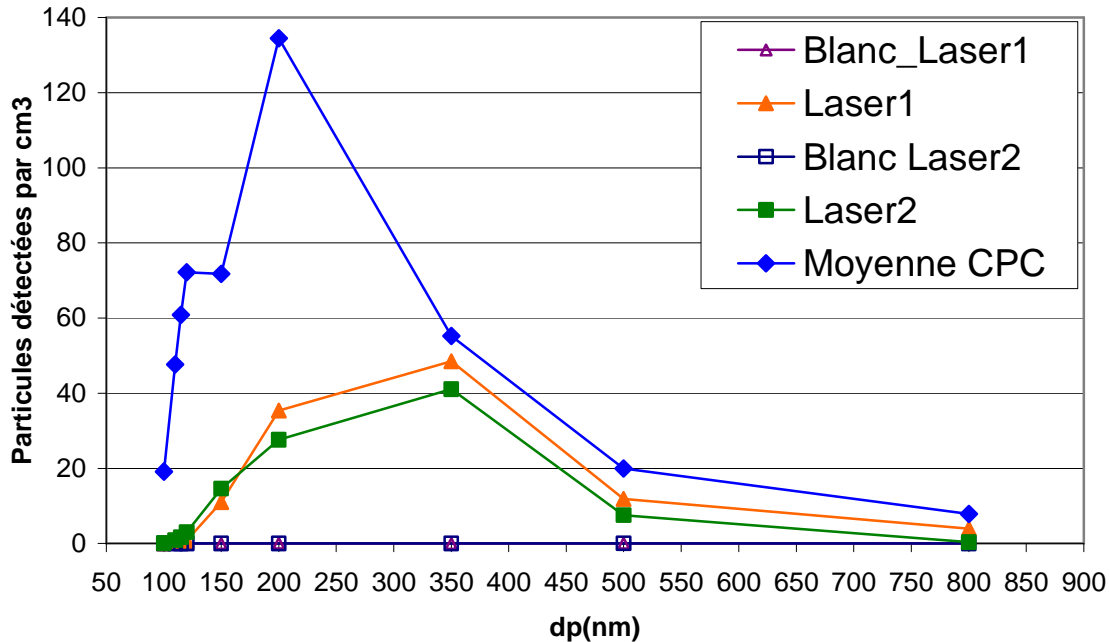


Figure III.52 : Détermination de l'efficacité de détection par comparaison entre des comptages de particules de DOP au sein de la chambre de détection optique de SPLAM et les comptages obtenus par CPC.

Il est aisé de remarquer sur la figure III.52 que ces comptages commencent à diminuer pour des particules ayant des diamètres compris entre 350 et 400nm soit proche de la longueur d'onde incidente. Cette observation a déjà fait l'objet d'une remarque dans le cadre des modélisations présentées à la figure III.41. En effet, la variation de nos comptages est similaire à l'intensité de lumière diffusée à 34° modélisée. De plus, le fait que la concentration en nombre des grosses particules diminue lorsque le diamètre augmente (point bleus) amène logiquement à de plus faibles comptages.

Les comptages correspondant au laser L1 sont plus élevés que ceux correspondant au laser L2 pour des particules dont le diamètre est supérieur à 200 μm . Ceci peut être expliqué par le fait que la puissance de L1 est plus élevée que celle de L2. Comme nous l'avons discuté dans le paragraphe précédent, l'alignement de ces laser est également un facteur important. Ces résultats de comptage laissent alors penser que le laser L1 était mieux aligné sur les grosses particules que le laser L2 lors de cette expérience. Par conséquent, les efficacités de détection de ces deux laser s'inversent lorsque le diamètre des particules diminue ($dp < 200 \text{ nm}$).

En considérant comme référence les données obtenues avec le CPC, le rapport entre les comptages obtenus par ces deux méthodes permet de déterminer l'efficacité de détection (ED) de la détection optique de SPLAM. La figure III.53 présente alors les efficacités de détection obtenues à chaque laser L1 (carrés rouges) et L2 (cercles noirs).

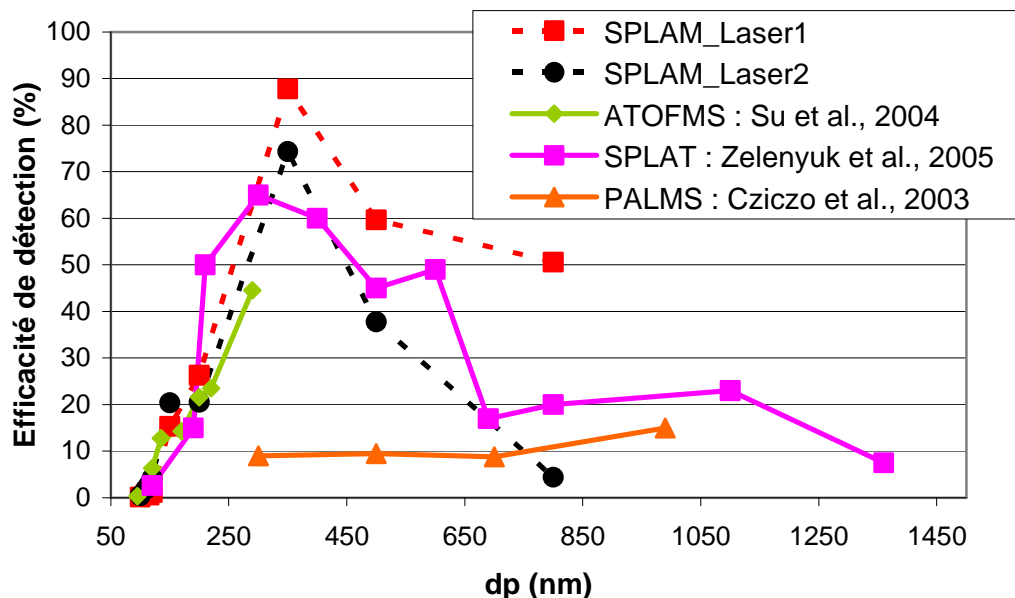


Figure III.53 : Détermination de l'efficacité de détection en pourcentage pour des comptages de particules de DOP au sein de la détection optique de SPLAM en comparaison avec les comptages obtenus avec le CPC.

Il apparaît que les ED de la détection optique de SPLAM se situent entre 0,1 % et 90 % pour des particules ayant des diamètres de 100 et 350 nm respectivement. La figure III.53 présente également les efficacités de détection de trois instruments : l'ATOFMS (Su et al., 2004), SPLAT (Zelenyuk et al., 2005) et le PALMS (Cziczo et al., 2003). Il apparaît, pour l'instrument PALMS, que les particules inférieurs à 300 nm sont détectées avec une très faible efficacité et que l'ED des particules ayant des diamètres compris entre 300 nm et 1 μm se situe autour de 10 % environ. Cet instrument possède globalement une très faible efficacité de détection. Pour l'ATOFMS, les ED se situent entre 0,3 % et 44,5 % pour des particules ayant des diamètres de 95 et 290 nm respectivement. Ces efficacités de détection sont similaires à celles obtenues pour SPLAM. Pourtant, la détection optique en configuration C de l'ATOFMS intègre des miroirs elliptiques dans le but de mieux détecter les particules ayant de plus petits diamètres. L'instrument SPLAT, intégrant également une détection optique en configuration C avec des miroirs elliptiques, possède une efficacité de détection supérieure à 10 % pour des particules ayant des diamètres compris entre 150 nm et 1 μm . Cependant, pour le diamètre 350 nm, les ED de SPLAM sont supérieures de 10 à 20 % à l'efficacité de détection de SPLAT.

Une des raisons qui peut expliquer le fait que les ED de SPLAM soit similaires aux ED de l'ATOFMS et de l'instrument SPLAT réside dans le choix de la longueur d'onde des laser. En effet, ces deux instruments intègrent chacun deux laser continus à 532 nm alors que SPLAM en possède deux à 403 nm.

Un gros plan sur la partie inférieure du graphique présenté à la figure III.52 (Fig.III.54) permet de déterminer la limite de détection (LD) en taille de la détection optique de SPLAM. Il apparaît que cette dernière est comprise entre 110 et 120 nm. A la vue des LD présentées dans la littérature (Tab.II.2), la limite de détection de SPLAM s'avère satisfaisante. La plupart des autres instruments n'ont pas la capacité de détecter des particules dont le diamètre est inférieur à 150 nm. L'efficacité de détection pour la LD déterminée pour SPLAM se situe entre 1 et 5 %.

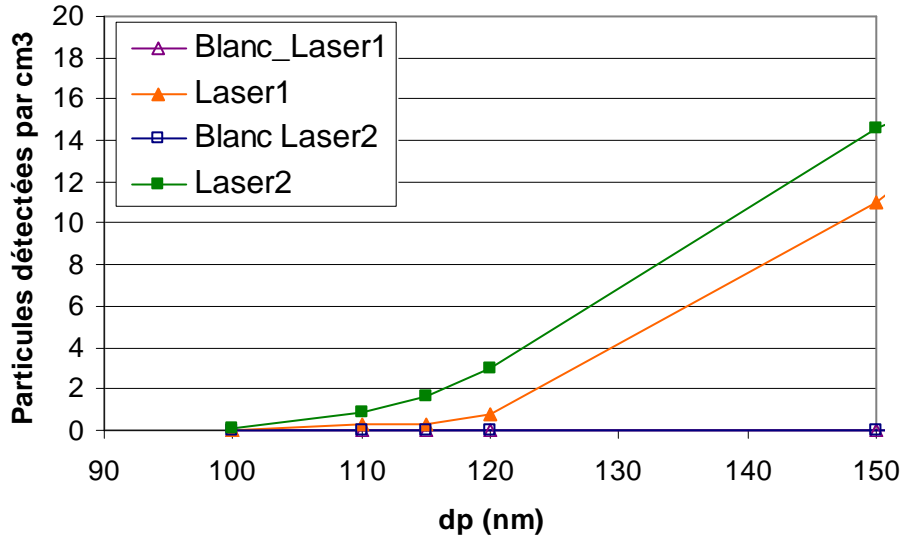


Figure III.54 : Détermination de la limite de détection de la détection optique de SPLAM par comptage de particules de DOP préalablement classés par un DMA, Gros plan de la figure III.52 entre 90 et 150 nm.

En considération des résultats théoriques de l'ALS, il semblerait que la LD de la détection optique de SPLAM soit limitée par la détection de la lumière diffusée et non pas par l'efficacité de transmission en taille de l'ALS. Cependant, une détermination expérimentale de l'efficacité de transmission de l'ALS de SPLAM permettrait alors de répondre à ce point. De plus, en considération de l'objectif scientifique de SPLAM, il est important de noter que cette LD permet la détection optique d'aérosols organiques secondaires produits en chambre de simulation.

III.2.2.4 Conclusions

Les résultats des expériences décrites nous ont permis d'établir le lien entre les diamètres aérodynamiques d_{aev} et les temps t_{opt} , et par conséquent les vitesses des particules de PSL, de DOP et de NaCl. Cette calibration permettra de déterminer en temps réel le diamètre aérodynamique des particules détectées.

En considération de la variation du débit volumique au sein de l'ALS qui influencent les vitesses des particules de diamètres aérodynamiques donnés, il sera dorénavant nécessaire d'établir une calibration avant chaque application de SPLAM afin que celles-ci soient réalisées dans les mêmes conditions que les expériences.

Ces résultats nous permettent également de conforter le fait que la meilleure méthode afin de déterminer précisément la taille de particules reste la configuration C adoptée pour la chambre de détection optique de SPLAM. En effet, la détermination des diamètres de particules par

l'étude de l'intensité de la lumière diffusée, donc de l'utilisation d'un unique laser, ne s'avère pas possible à la vue de nos résultats.

La limite de détection en taille de la détection optique de SPLAM a été déterminée à 110-120 nm par des comptages optiques et apparaît très satisfaisante en considération des résultats issus de la littérature. Ces mêmes comptages ont également permis d'obtenir les efficacités de détection de particules à chaque laser. Ces dernières se situent entre 0,1 % et 90 % pour des particules ayant des diamètres de 100 et 350 nm et apparaissent également très satisfaisantes à la vue des résultats présentés dans la littérature.

Notons également que l'étape de l'alignement des faisceaux laser avec le faisceau de particules au sein de la chambre de détection optique s'avère être une étape délicate et déterminante. Pour cette étape, la forte concentration de particules de DOP ne devra plus être utilisée par la suite en raison de l'obstruction du trou d'entrée des lentilles. L'optimisation de l'alignement devra nécessairement être réalisée en considérant l'intensité des signaux issus de photomultiplicateurs.

Ainsi, en considération de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, la détection optique de l'instrument SPLAM semble adaptée à la détection d'aérosols organiques secondaires produits en chambre de simulation. La synchronisation entre cette étape de détection et les étapes de vaporisation/ionisation des particules, dans le but d'accéder à leur composition chimique, est alors possible.

III.2.3 Les étapes de vaporisation/ionisation

Une fois que les particules ont été détectées et que le temps de parcours t_{opt} de la particule entre les deux laser est déterminé, elles entrent au sein de la région d'ionisation du spectromètre de masse où elles sont vaporisées et ionisées. Afin d'y accéder, le faisceau de particules passe à travers un troisième et dernier trou de 1 mm de diamètre ayant une longueur de 5 mm (Fig.III.18). La précision sur le centrage obtenu lors de l'assemblage de l'ALS avec le système de pompage différentiel, la chambre optique et cette région de vaporisation/ionisation est de 10 μm .

Nous rappelons que deux des trois méthodes possibles de vaporisation/ionisation ont été intégrées à SPLAM dans l'objectif de rendre cet instrument versatile. Ces dernières correspondent à la vaporisation/ionisation simultanée d'une particule (mode LDI) et à la prévaporisation thermique (mode thermodésorption). Les paragraphes suivants présentent les détails techniques et la caractérisation de chacun de ces deux modes.

III.2.3.1 Détails techniques de la source d'ion du TOF-MS

Il est utile de rappeler que les étapes de vaporisation/ionisation ont lieu entre les plaques d'extraction du TOF-MS. Ces plaques d'extraction et d'accélération ont pour but d'extraire et d'accélérer les ions vers une région de vol libre où chaque groupe d'ions de même masse sera séparé les uns des autres en fonction de leurs vitesses. Les distances entre les plaques d'extraction et d'accélération sont respectivement de 10 mm et 9 mm.

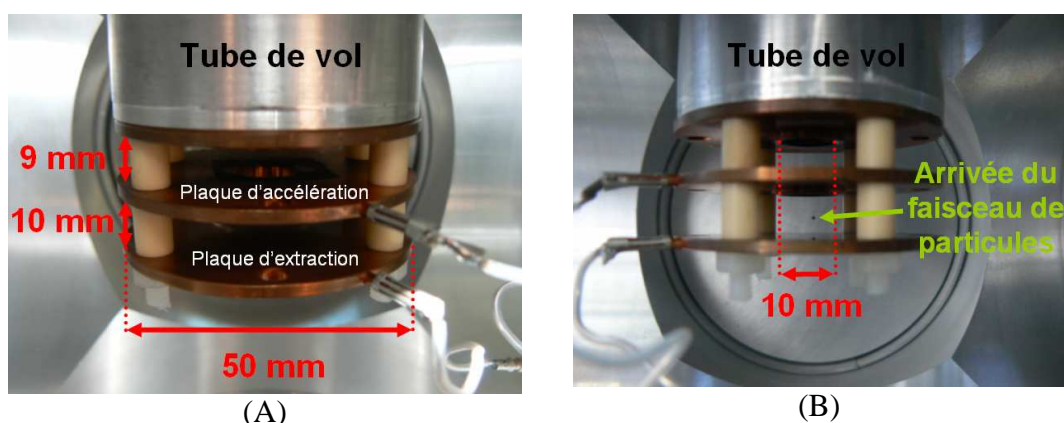


Figure III.55 : Photographies et dimensions des plaques d'extraction et d'accélération du TOF-MS de SPLAM. (A) dimensions des plaques d'extraction et d'accélération et des entretoises, (B) Vue frontale avec dimension des trous d'extraction et d'accélération.

Les diamètres des plaques d'extraction et d'accélération et des trous d'extraction et d'accélération sont respectivement de 50 mm et de 10 mm (Fig.III.55A, B).

L'importance de la fragmentation et par conséquent la qualité de l'analyse chimique dépend du choix de la technique de vaporisation (vaporisation laser ou thermodésorption) et du choix du laser d'ionisation. Ces étapes de vaporisation et d'ionisation peuvent être soit découplée soit réalisée simultanément.

III.2.3.2 La vaporisation/ionisation simultanée : le mode LDI

III.2.3.2.α Détails techniques du laser de vaporisation/ionisation

Au sein de l'instrument SPLAM, la vaporisation/ionisation simultanée est réalisée grâce à un laser excimère KrF (Optex, LambdaPhysik). Ce laser impulsionnel émet des photons à une longueur d'onde de 248 nm avec une énergie maximale par impulsion de 18 mJ et un taux de répétition maximal de 100 Hz. Cependant, le taux typique d'utilisation se situe entre 5 et 10 Hz dans le but d'avoir un maximum d'énergie disponible pour le processus de vaporisation/ionisation sachant que l'énergie par impulsion diminue avec l'augmentation du taux de répétition (Fig.III.56).

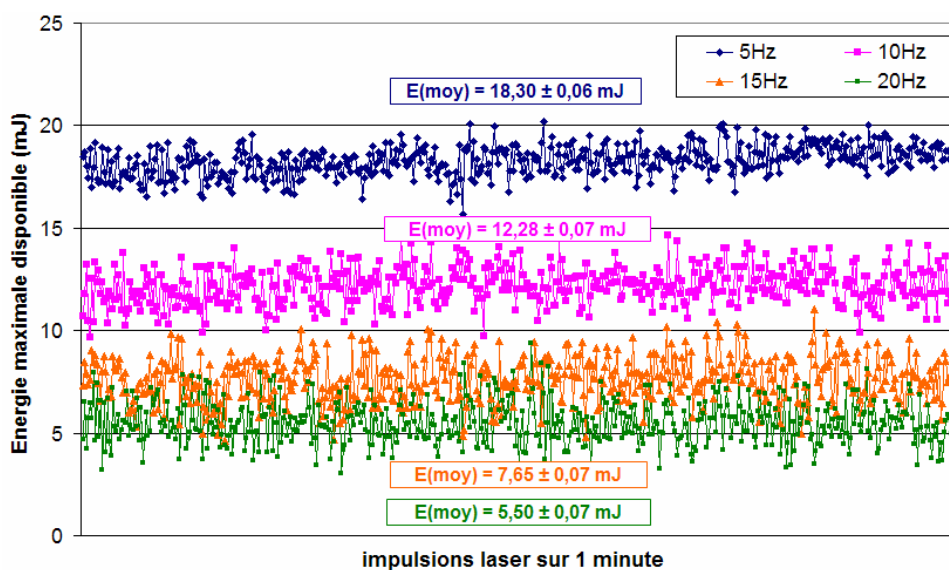


Figure III.56 : Variation sur une minute de l'énergie maximale du laser excimère en fonction du taux de répétition des impulsions.

Ce laser fonctionne avec un mélange de Krypton à 1,515 % et de Fluor à 0,106 % complété avec du Néon. La largeur de l'impulsion est de 10 ns. Le choix de ce laser s'est établi en considération du court délai de déclenchement des photons. Ce délai est de 150 ns dans le cas d'un déclenchement interne du laser et de 450 ns dans le cas d'un déclenchement externe. Le

faible encombrement et le coût raisonnable de ce laser ont également motivé sont appropriation.

Cependant, l'ionisation à 248 nm à faible énergie est très sélective pour les composés aromatiques et est susceptible de limiter le champ d'action de ce laser. Ces conditions d'ionisation REMPI permettent cependant d'atteindre des limites de détection très faibles permettant alors d'analyser la faible quantité de matière disponible dans une particule. Il est également important de savoir qu'il est possible de changer le gaz de ce laser afin d'accéder à d'autres longueurs d'ondes. A titre d'exemple, un mélange de ArF (193 nm) permet d'accéder à l'ionisation des alcènes, terpènes, alcynes, et alcools. Un mélange de XeCl (308 nm) permet d'ioniser les aldéhydes et les cétones non aromatiques. Cependant, le changement de gaz implique aussi un changement d'optique au sein du laser.

A la sortie du laser, le faisceau, de forme rectangulaire, mesure 9 x 6 mm. La densité de puissance disponible directement en sortie de laser est donc égale à 3.10^6 W.cm^{-2} par impulsion. Une focalisation du faisceau est donc nécessaire afin d'accéder à une densité de puissance minimum nécessaire à la vaporisation et à l'ionisation d'une particule (II.4.1). Pour ce faire, une lentille convergente en silice fondue possédant une focale de 30 cm est utilisée. Cependant, un compromis entre focalisation du faisceau laser et bon recouvrement avec le faisceau de particule est nécessaire. Pour ce faire, un miroir, noté miroir 1 (Fig.III.58), permet de régler finement sa position au centre des plaques d'extraction du TOF-MS présentées dans le paragraphe précédent.

III.2.3.2.β Configuration et caractérisation du faisceau laser de vaporisation/ionisation

Nous avons décrit au cours de la partie II l'importance de la taille du volume d'ionisation dans le cadre de l'amélioration de la résolution du TOF-MS (II.5.3). Ainsi, les figures III.57A, B, C et D présentent les différentes configurations possibles du laser excimère au centre des plaques d'extraction du TOF-MS. La taille du volume d'ionisation et l'orientation du faisceau laser excimère vont alors avoir une influence sur la résolution du spectromètre de masse ainsi que sur la probabilité d'impact entre particules et faisceau laser. Les figures III.57A et B présentent respectivement le faisceau laser défocalisé vertical (Configuration A) et focalisé vertical (Configuration B). Dans cette configuration, notons σ_{s1} la distribution spatiale des ions.

Nous avons expliqué au paragraphe II.5.3 que plus σ_{s1} est petit selon l'axe « y » du spectromètre de masse, meilleure sera la résolution du TOF-MS. C'est pourquoi, les configurations C et D ont été retenues (Fig.III.57C, D).

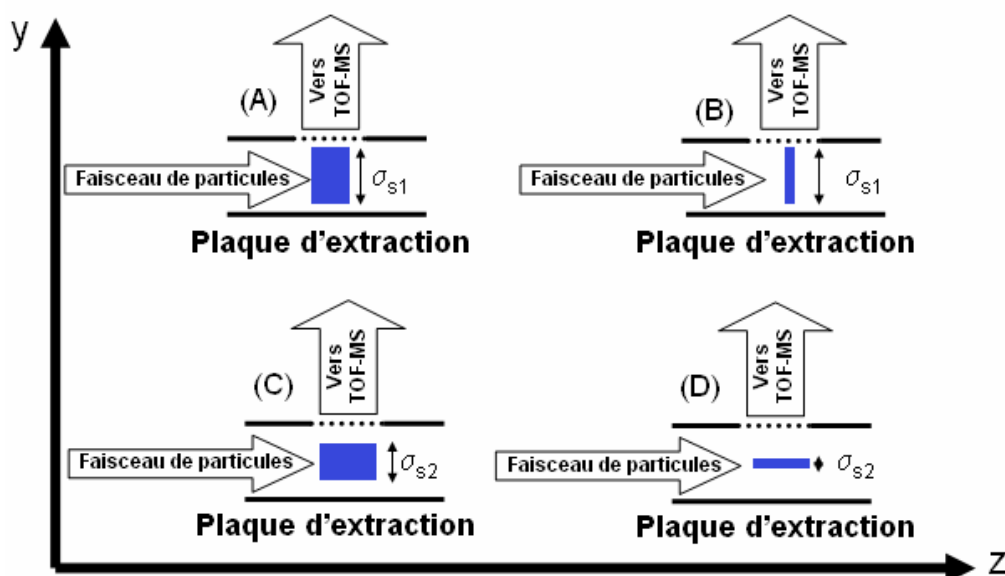


Figure III.57 : Influence du volume et de l'orientation du faisceau laser excimère (tache bleue) sur la résolution du spectromètre de masse et la probabilité d'impact entre particule et faisceau laser. (A) Faisceau défocusé vertical, (B) faisceau focalisé vertical, (C) faisceau défocusé horizontal, (D) faisceau focalisé horizontal.

Dans ce cas, la distribution spatiale des ions, notée σ_{s2} , est donc plus petite que σ_{s1} selon « y » et le volume d'ionisation, nommé V_{ion} (tache bleue sur la figure III.57), est plus grand selon l'axe « z » (axe du faisceau de particule) (Fig.III.57C, D).

Lorsque le laser est focalisé horizontalement (Configuration D), la distribution σ_{s2} est encore plus petite que dans la configuration C (laser horizontal défocusé) et le réglage du faisceau laser s'avère plus délicat dans le but d'obtenir un recouvrement optimal avec le faisceau de particules. Cependant, dans le cas d'un processus de vaporisation/ionisation découplée, la prévaporisation est susceptible d'induire une expansion du nuage gazeux moléculaire. Cela signifie que les molécules situées en dehors du volume d'ionisation ne seront pas ionisées. Il faut alors trouver un compromis entre un bon recouvrement entre le nuage moléculaire vaporisé et la distribution spatiale du volume d'ionisation selon l'axe y dans le but d'obtenir la meilleure sensibilité et la meilleure résolution.

La figure III.58 présente le montage expérimental pour l'étude de l'influence de la focalisation du laser excimère au centre des plaques d'extraction du TOF-MS dans chacune de ces configurations sur la résolution du TOF-MS.

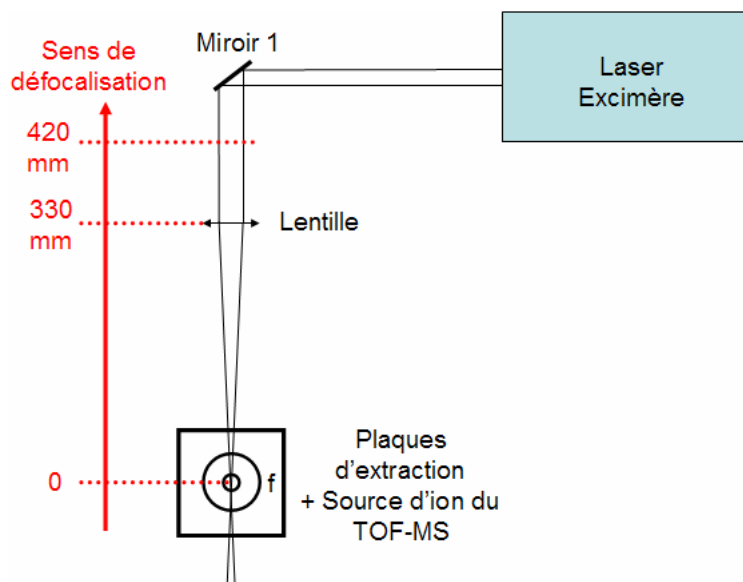


Figure III.58 : Montage expérimental pour l'étude de l'influence de la focalisation du laser excimère sur la résolution du TOF-MS dans les configurations A, B, C et D présentées à la figure III.57.

La figure III.59 présente l'évolution expérimentale de la résolution moyenne obtenue pour les masses $m/z = 39, 66$ et 92 présentes sur les spectres de masse obtenus par photoionisation du toluène en phase gazeuse en fonction des quatre configurations précédentes. Etant donné que le laser excimère diverge légèrement, le point focal f n'est pas strictement situé à 30 cm. La position expérimentale de ce point, repérée par la ligne en pointillée rouge, se situe à 330 mm.

Les configurations horizontales (C et D) permettent d'accéder à une meilleure résolution que dans le cas des configurations verticales (A et B). De plus, il apparaît que la focalisation du faisceau laser en configuration horizontale (configuration D) amène à une augmentation de cette résolution. Ceci est dû au fait que la distribution σ_{s2} est la plus petite dans cette configuration.

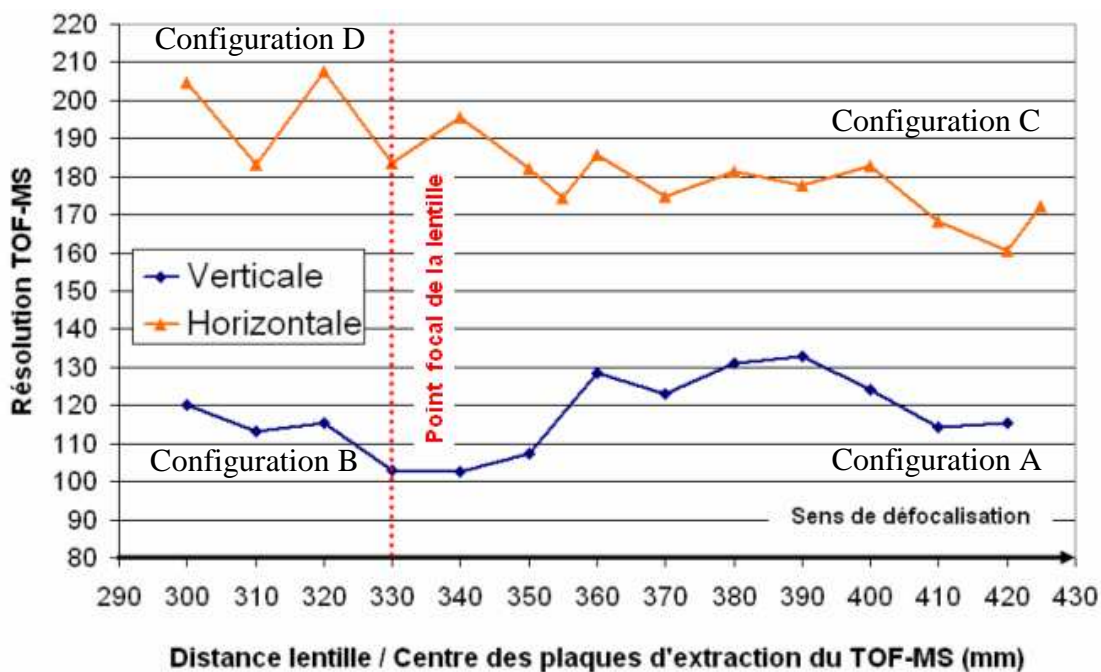
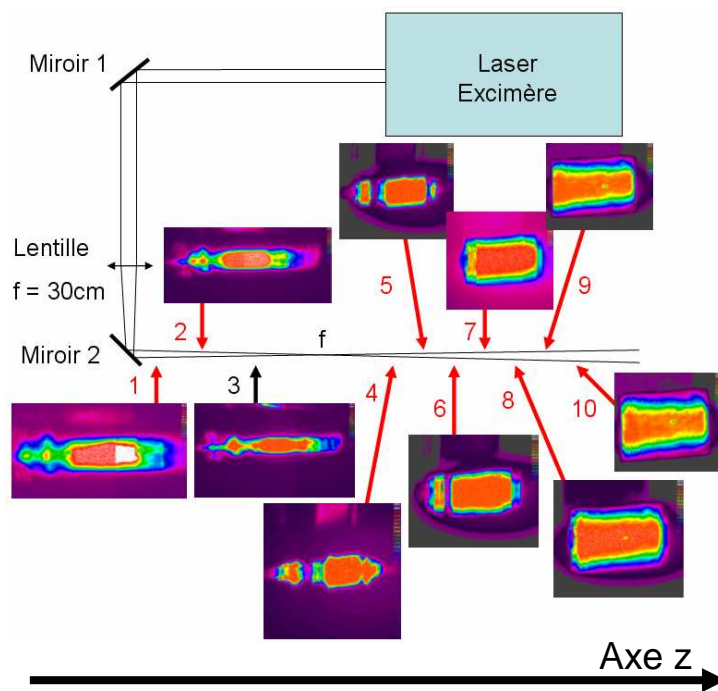


Figure III.59 : Résolution moyenne du TOF-MS pour les masses 39, 66 et 92 du toluène photoionisé en phase gazeuse en fonction de la position du faisceau laser (verticale et horizontale) et du volume d'ionisation.

La variation de la focalisation du faisceau laser en configuration verticale n'amène pas à une augmentation de cette résolution. Il est important de préciser une nouvelle fois que ces expériences font référence à l'ionisation de composés en phase gazeuse. Même si ces précisions sont, dans l'absolu, uniquement adaptées au processus de vaporisation et d'ionisation découplée, la configuration D de la figure III.57 a été choisie pour le mode LDI.

La caméra CCD (Spiricon), précédemment évoquée pour la caractérisation de la détection optique, a également été utilisée afin de caractériser le faisceau laser excimère en configuration D sur l'ensemble de son trajet de focalisation. La figure III.60 présente dix profils de ce faisceau. Le point de focalisation est noté f et se situe normalement au centre des plaques d'extraction du TOF-MS à l'instar de la figure III.58.



	Distances (mm)
Laser – Miroir 1	300
Miroir 1 - Lentille	335
Lentille – Miroir 2	160
Miroir 2 – position 1	85
Miroir 2 – position 2	107,5
Miroir 2 – position 3	140
Position 3 – position « f »	30
Position « f » - position 4	44
Miroir 2 – position 4	214
Miroir 2 – position 5	239
Miroir 2 – position 6	258
Miroir 2 – position 7	295
Miroir 2 – position 8	316,5
Miroir 2 – position 9	323,5
Miroir 2 – position 10	333

Figure III.60 : Caractérisation du faisceau excimère en configuration D tout au long de sa focalisation.

Tableau III.6 : Dimensions (mm) du montage expérimental de la Figure III.60.

Un deuxième miroir, noté miroir 2, a permis de dévier le faisceau afin de le caractériser dans son ensemble en dehors de la source du TOF-MS. Cependant, la sensibilité trop élevée de la caméra n'a pas permis de caractériser le faisceau à son point de focalisation f . Le tableau III.6 présente les distances expérimentales de la figure III.60. Les positions 3 et 4 sont situées respectivement à 30 et 44 mm du point f . Il apparaît sur ces profils de nombreuses « aspérités » selon l'axe z . Ces dernières sont susceptibles de correspondre aux modes de la cavité du laser excimère.

L'évaluation expérimentale du volume d'ionisation a également été réalisée grâce à du papier photosensible situé au centre des plaques d'extraction du TOF-MS (Fig.III.61A). Les dimensions et la forme de la « tache » obtenue correspondent aux dimensions du profil de faisceau réalisé à l'aide de la caméra CCD Spiricon en position n°3 (Fig.III.61B et Fig.III.60, position n°3 en noir).

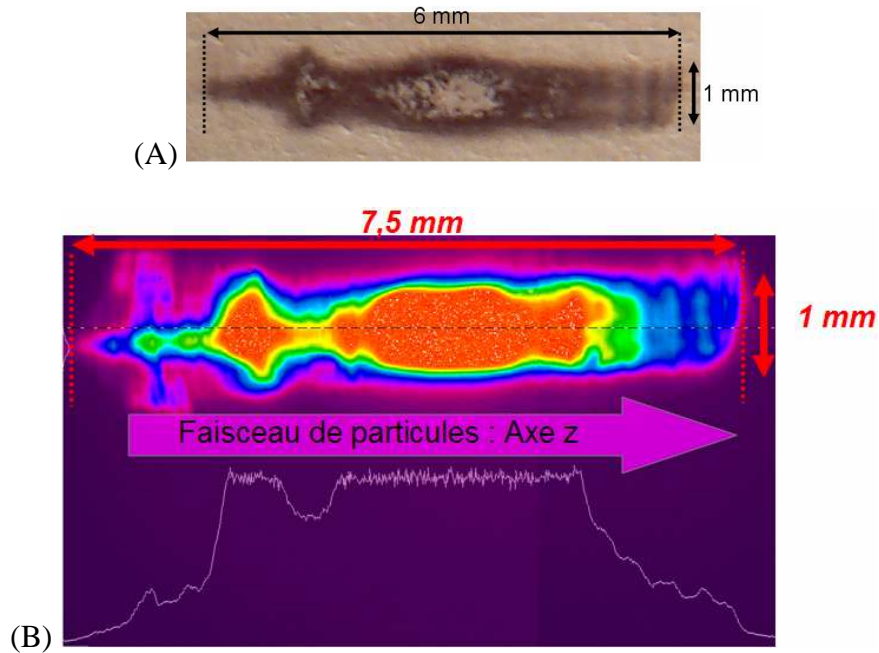


Figure III.61 : (A) Impact de photons du laser excimère sur du papier photosensible en position n°3, (B) Profils numérique du laser excimère en position 3 (caméra CCD, Spiricon).

Dans cette configuration, les particules arrivent sur la gauche du faisceau et passent à son centre où le profil d'énergie est représenté en bas de la figure III.61B. Il est alors possible de déterminer les positions en « z » de particules de diamètre aérodynamique donné au sein de ce profil lors du déclenchement du laser excimère par synchronisation avec la chambre de détection optique en considérant la variabilité du temps de parcours t_{opt} présentée aux tableaux III.2 et 3. On nomme alors ces positions $\Delta d_{arrivée}$ telle que $\Delta d_{arrivée} = v_p \cdot \Delta t_{opt}$ avec v_p la vitesse de la particule considérée, soit $v_p = d_{opt}/t_{opt}$. Dans un souci de clarté, seuls les résultats concernant les particules de PSL seront présentés par la suite.

La figure III.62 présente les valeurs de $\Delta d_{arrivée}$ pour les particules de PSL de diamètres aérodynamiques 210 ; 368 ; 516 ; 839 nm pour chacune des quatre expériences menées. La valeur $\Delta d_{arrivée} = 0$ correspond au centre du faisceau laser et par conséquent au centre des plaques d'extraction du TOF-MS. Pour l'ensemble de ces points, la valeur maximale de $\Delta d_{arrivée}$ est égale à $\pm 0,43\text{mm}$ et concerne les particules de PSL de diamètre 210nm pour l'expérience 2-PSL.

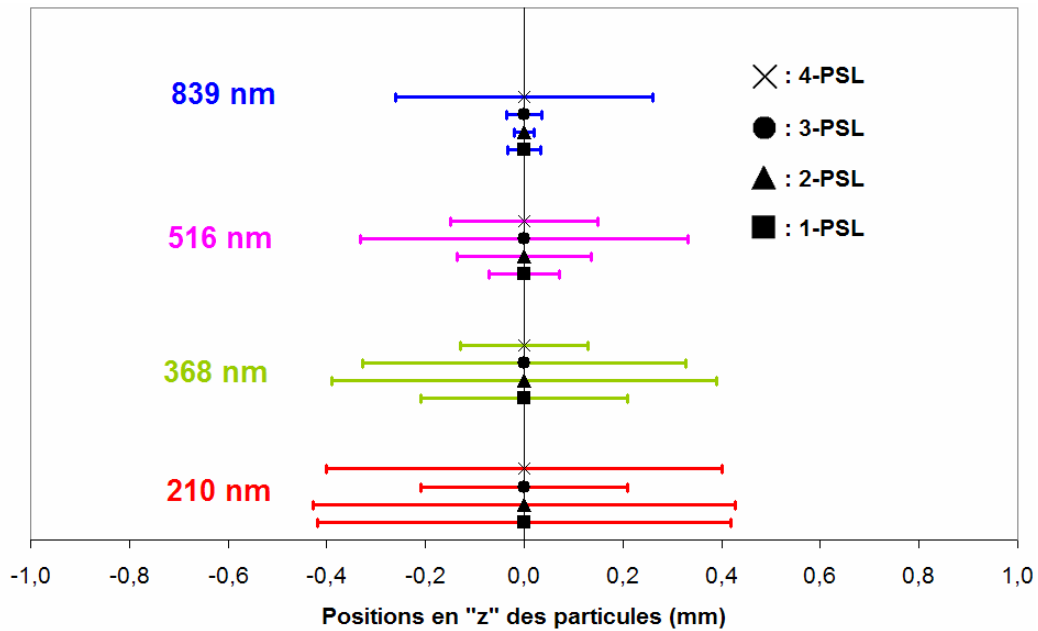


Figure III.62 : Valeurs de $\Delta d_{\text{arrivée}}$ pour les particules de PSL de diamètres aérodynamiques 210 ; 368 ; 516 et 839 nm pour chacune des expériences menées.

Le réglage et plus spécifiquement le centrage du laser dans la source d'ions sont effectués manuellement grâce aux vis micrométriques du miroir 1 précédemment évoqué. Cependant l'appréciation de ce centrage est effectuée visuellement et reste entachée d'une certaine erreur. Nous avons estimé cette erreur à $\pm 0,5$ mm. En considération de la valeur maximale de $\Delta d_{\text{arrivée}}$, il est possible de définir une zone maximale (zone A, Fig.III.63) qui représente la position des particules au sein du faisceau laser lors de son déclenchement. Cette zone A possède une extension maximale de $\pm 0,93$ mm selon l'axe z.

Le profil énergétique du faisceau laser à l'endroit où passe le faisceau de particule (c'est-à-dire au centre du faisceau laser) est représenté en bas de la figure III.63. L'intégrale de la zone maximale déterminée ci-dessus ($\Delta d_{\text{arrivée}} = \pm 0,93$ mm) représente 22 % de ce profil énergétique total. Considérons alors une énergie incidente du laser de 12 mJ par impulsion. En supposant que cette énergie correspond à l'intégrale totale du profil, la zone définie correspond donc à 2,6 mJ soit $P = 2,6 \text{ mJ} / 10 \text{ ns} = 0,26 \cdot 10^6 \text{ W}$.

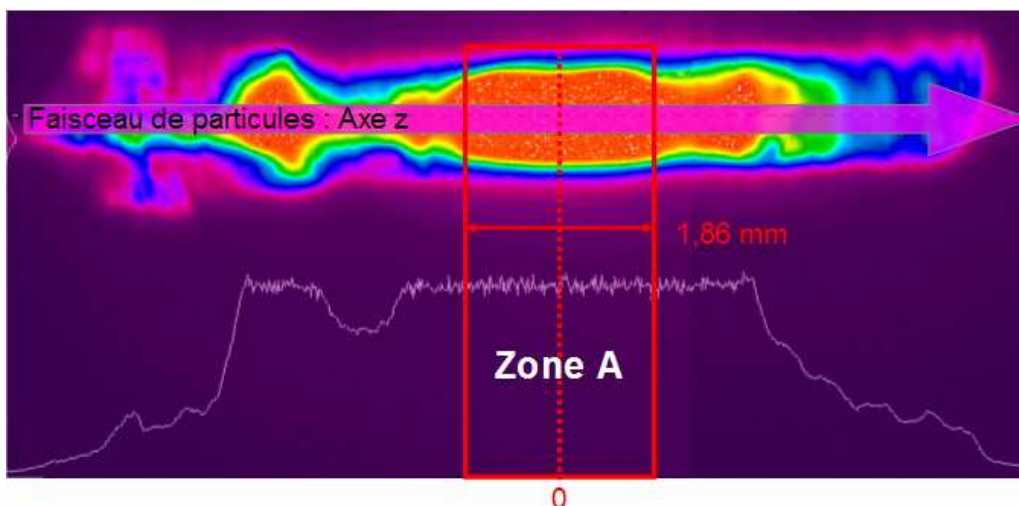


Figure III.63 : Estimation visuelle de la zone A d'arrivée maximale des particules au sein du faisceau laser excimère

Sachant que la zone A correspond à une surface de $1,86\text{mm} \times 1\text{mm}$, soit $1,86 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, on déduit alors que la densité de puissance disponible au sein de cette zone est de $1,4 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette densité de puissance correspond à la valeur minimum nécessaire pour dans le cas d'un processus de LDI. Ainsi, cette configuration du faisceau laser dans la source d'ion apparaît donc satisfaisante dans le but de vaporiser et de ioniser simultanément les particules.

L'ensemble de ces étapes a donc permis d'optimiser la configuration du laser au sein de la source d'ions du TOF-MS afin de procéder à la vaporisation/ionisation simultanée des particules. D'autres configurations peuvent être déterminées dans le cas d'une vaporisation découplée de l'ionisation. Ce point fera l'objet de discussions lors de la présentation de la thermodésorption au paragraphe suivant.

III.2.3.3 La vaporisation et l'ionisation découplée : La thermodésorption

III.2.3.3.α Détails techniques

Comme cela a été expliqué dans la partie I, la vaporisation découplée de l'ionisation peut être thermique ou photonique. On parle alors respectivement de thermodesorption ou de vaporisation laser. A l'instar de la technique LDI présentée au chapitre précédent, ces étapes ont lieu au sein de la région d'ionisation et plus spécifiquement entre les plaques d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol.

Le choix d'intégrer le mode de thermodesorption au sein de l'instrument SPLAM a été effectué sur plusieurs critères : premièrement, la possibilité d'obtenir des spectres de masse

moyennés sur plusieurs particules afin d'améliorer les limites de détection du TOF-MS. Deuxièmement, la possibilité d'accéder à la composition chimique des plus fines particules transmises par l'ALS mais non détectées optiquement. Troisièmement, la « simplicité » de cette technique ne faisant appel à aucune synchronisation avec la détection optique.

Dans ce mode, l'instrument SPLAM possède un thermodésorbeur (TD) en cuivre dans lequel est insérée une cartouche chauffante en acier inoxydable (Watlow, produit unique). Le cuivre a été choisi pour sa bonne conductivité thermique. La cartouche chauffante, quant à elle, a été spécialement conçue pour monter à 500°C en quelques secondes seulement.

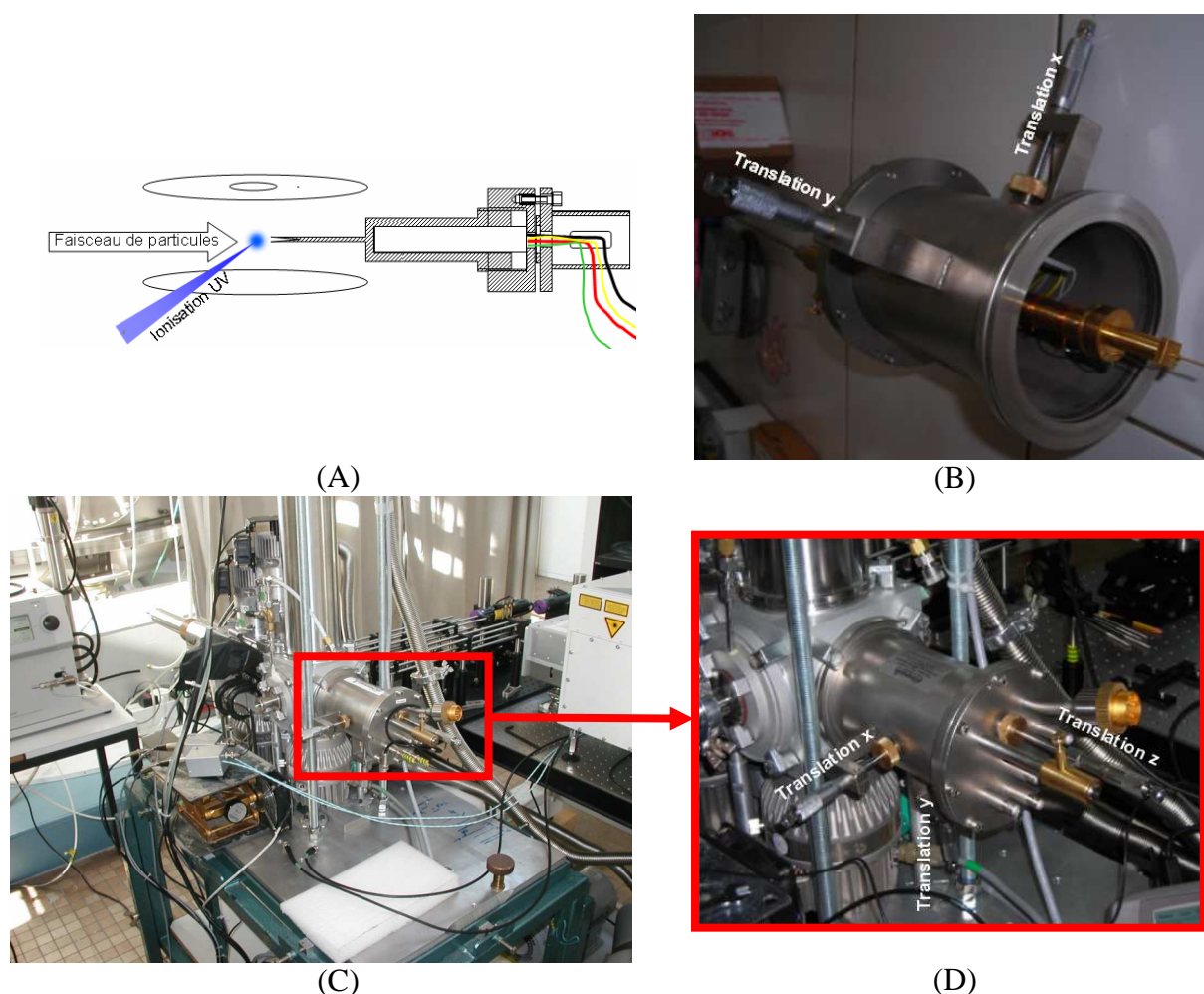


Figure III.64 : (A) Schéma indiquant la position du thermodésorbeur par rapport aux plaques d'extraction du TOF-MS, au faisceau de particule et au faisceau laser d'ionisation, (B) Photographie du thermodésorbeur, vue de devant (C) Photographie du thermodésorbeur fixé à la région d'ionisation du TOF-MS, vue par l'arrière, (D) Gros plan de la photographie (C) sur le système de translation.

Ce TD est placé très précisément face à l'arrivée du faisceau de particules et entre les plaques d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol (Fig.III.55B) grâce à une translation micrométrique selon les axes x, y et z (Fig.III.64A, B, C, D). L'extrémité du thermodésorbeur

a été usinée à l'aide d'une pointe de foret à métaux et possède par conséquent une forme de cône de révolution inversé. L'ionisation, qui a lieu devant le TD (Fig.III.64A), est réalisée par le laser excimère précédemment décrit (III.2.3.2. α).

Comme nous l'avons précédemment évoqué, le TD ne doit en aucun cas perturber les champs d'extraction du TOF-MS. Pour ce faire, deux thermodésorbeurs de 1,2 et 4 mm de diamètre ont été usinés afin de tester l'influence de ce diamètre sur la modification du champ d'extraction et afin de tester le bon recouvrement avec le faisceau de particules.

III.2.3.3. β Calibration en température et réglages du thermodésorbeur

→ Calibration en température du thermdésorbeur

La température de la cartouche chauffante est contrôlée par un thermocouple de type K, appelé ici TC1 (Fig.III.65).

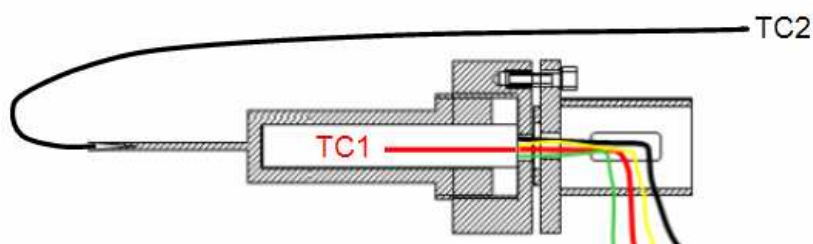


Figure III.65 : Position des thermocouples TC1 (cartouche chauffante) et TC2 (calibration).

Un deuxième thermocouple externe de type K, nommé TC2, a permis de calibrer la température réelle en bout de thermodésorbeur en fonction de la condition de température renseignée sur TC1.

Ce thermocouple a également permis de déterminer le temps de stabilisation de la température en bout de thermodésorbeur. La figure III.66 présente l'évolution temporelle de la température correspondant à TC2 en fonction de la consigne indiquée sur TC1 pour le thermodésorbeur de 1,2 mm. Pour deux consignes sur TC1, $T_1 = 100^\circ\text{C}$ et $T_2 = 200^\circ\text{C}$, la température en bout de thermodésorbeur (TC2) est stable après 460 secondes d'attente environ soit entre 7 et 8 minutes. Ce délai est principalement dû au temps de propagation de la chaleur entre la cartouche chauffante et le thermodésorbeur en cuivre.

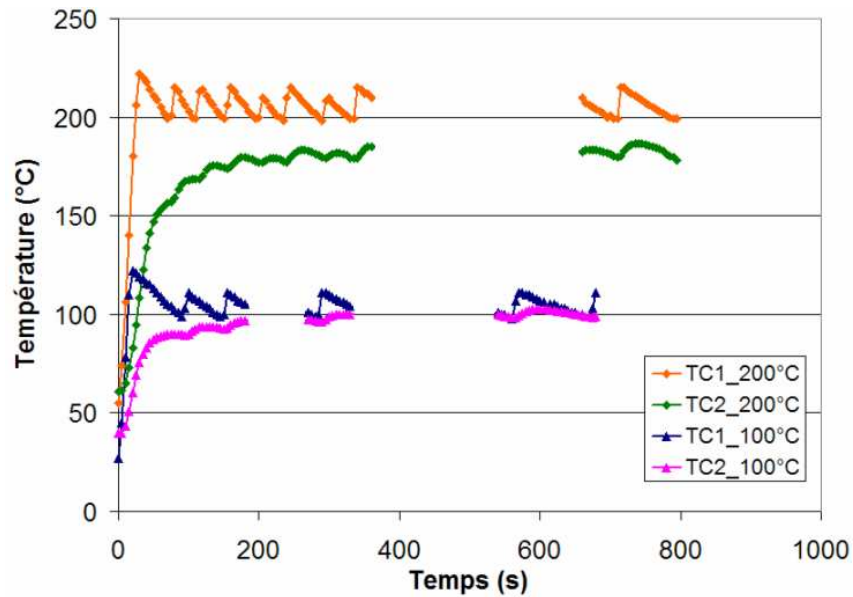


Figure III.66 : Temps de stabilisation des températures de consignes (TC1) et en bout de thermodésorbeur de 1,2 mm de diamètre (TC2) pour T = 100 et 200°C.

Concernant la calibration en température du TD, une valeur moyenne de la température en bout de thermodésorbeur (TC2) a été déterminée pour chaque consigne indiquée sur TC1 après le temps d'attente de stabilisation indiqué ci-dessus. Les courbes de calibration en température présentées aux figures III.67 et III.68 permettent d'en établir le lien pour des diamètres respectifs de thermodésorbeur de 1,2 et 4 mm.

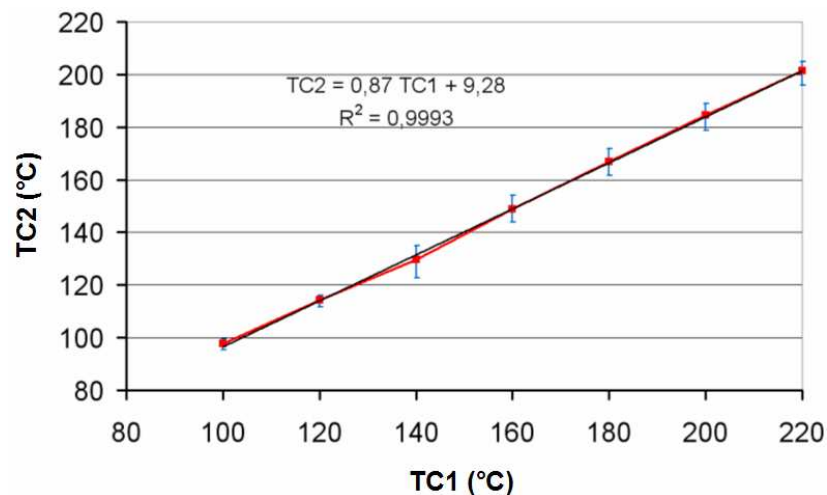


Figure III.67 : Courbe de calibration entre les thermocouples TC1 et TC2 pour le thermodésorbeur de diamètre 1,2 mm

Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux écarts maximum et minimum à la moyenne. La corrélation entre TC1 et TC2 est linéaire et l'écart moyen à la valeur moyenne pour le TD de 1,2 mm est de + 3,8 et - 4,7 °C et de + 5,2 et - 4,9 °C pour le TD de 4 mm.

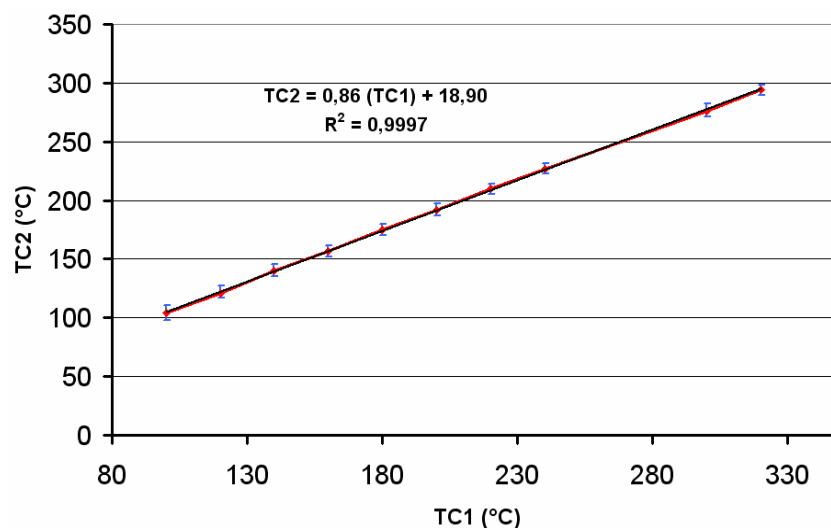


Figure III. 68 : Courbe de calibration entre les thermocouples TC1 et TC2 pour le thermodésorbeur de diamètre 4 mm

→ Réglages du thermodésorbeur

Dans le but d'aligner précisément le TD face au faisceau de particules, une caractérisation spatiale du faisceau de particules au sein de la source d'ions du TOF-MS a été effectuée. La figure III.69 présente le montage expérimental pour cette caractérisation.

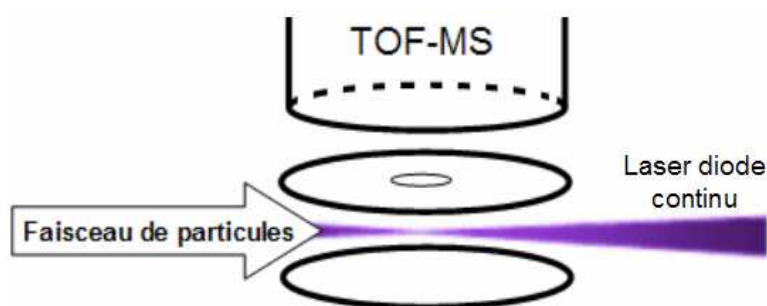


Figure III.69 : Montage expérimental pour la caractérisation du faisceau de particules entre les plaques d'extraction du TOF-MS de l'instrument SPLAM.

Pour ce faire, nous avons utilisé un laser diode continu (403 nm, 50 mW) correspondant au laser L1 de la détection optique. Ce dernier a été positionné face au faisceau de particules et focalisé au centre des plaques d'extraction du TOF-MS grâce à sa lentille intégrée, notée l_0 , dans le but d'obtenir le maximum de densité de puissance nécessaire à la détection visuelle du faisceau de particules de DOP produites en forte concentration à l'instar de l'opération d'alignement des laser de détection optique (Fig.III.26). Les figures III.70A et B présentent la

visualisation de ce faisceau. Ces photographies ont été obtenues grâce à un appareil photo numérique commercial.

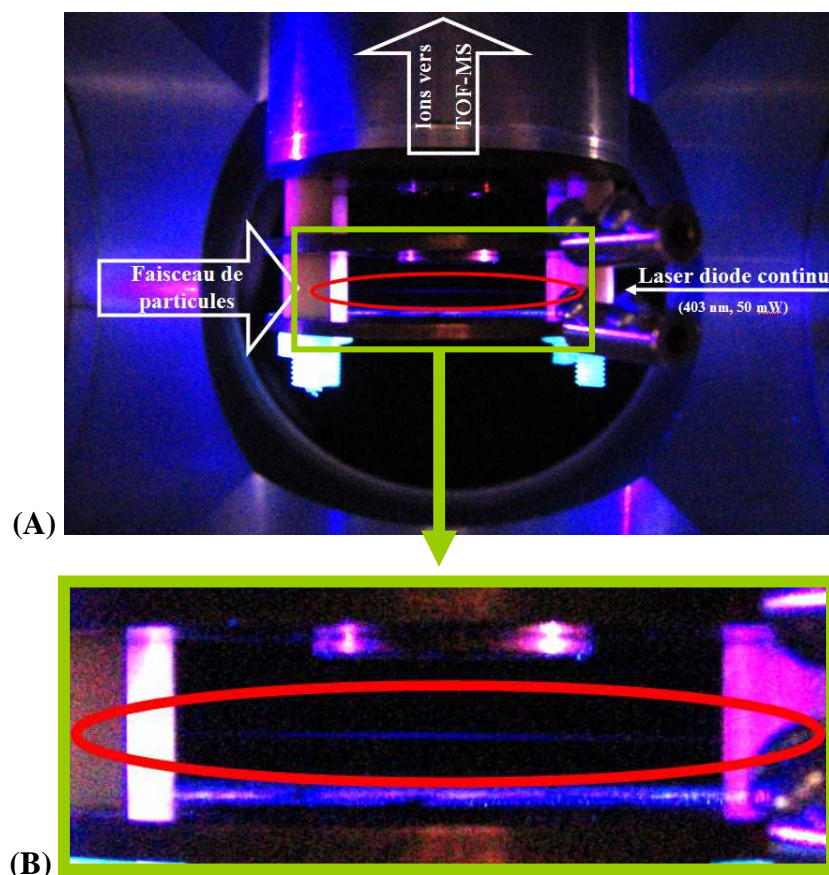


Figure III.70 : Caractérisation spatiale du faisceau de particules au sein de la source d'ions du TOF-MS de l'instrument SPLAM, (A) Vue d'ensemble, (B) Gros plan sur la visualisation du faisceau de particules.

Cette méthode nous a permis d'estimer le diamètre du faisceau de particules dans la source d'ion à $0,4 \pm 0,05$ mm. Cependant, ce diamètre doit être considéré avec précaution étant donné que cette caractérisation a été réalisée visuellement. Cela signifie, au même titre que les observations établies lors de la présentation des résultats de la détection optique, que le signal perçu correspond très probablement à la diffusion de lumière par les particules ayant des diamètres les plus grands. Le diamètre réel du faisceau de particules est alors probablement sous évalué.

A l'issue de cette caractérisation, le thermodésorbeur est alors réglé rigoureusement face au faisceau de particules. Comme le montre les figures III.64A et III.71, l'ionisation a lieu 1 mm environ devant le TD. Il est utile de rappeler que la prévaporisation thermique permet de mettre les composés en phase gazeuse avant leur ionisation par le rayonnement UV du laser

excimère. Ainsi, l'énergie nécessaire à l'étape d'ionisation est bien moins importante que dans le cas de la technique LDI permettant l'application des conditions REMPI.

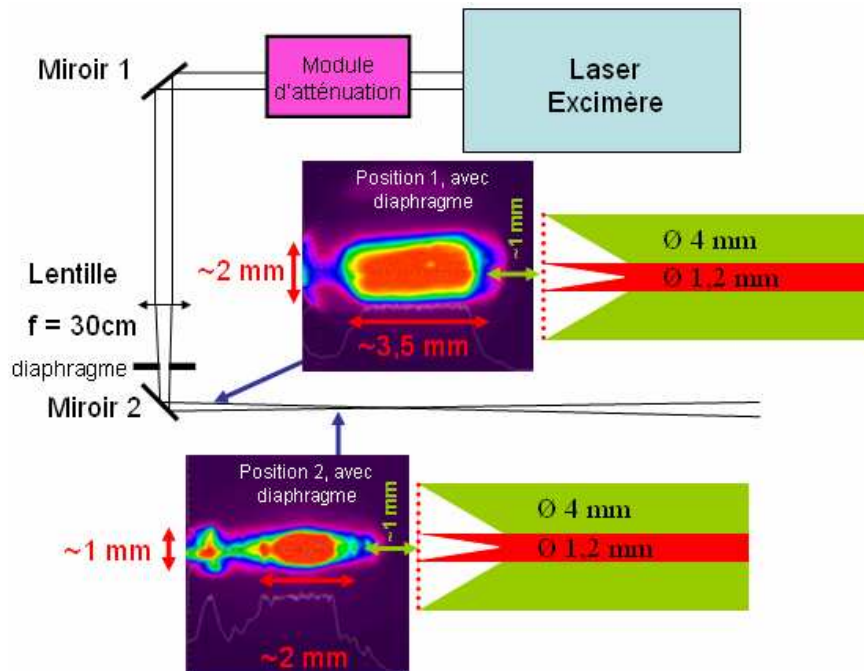


Figure III.71 : Configurations, positions et tailles du faisceau laser et des thermodesorbeurs utilisés.

Pour diminuer l'énergie du laser, un module d'atténuation (Coherent, Microlas excimer laser system accessory) est placé entre ce laser et le premier miroir n°1 (Fig.III.71). De plus, dans le but de réduire de façon appropriée cette énergie incidente, le laser UV est défocalisé selon deux positions (Fig.III.71). Un diaphragme est également placé après la lentille de focalisation afin de s'affranchir des aspérités du faisceau laser excimère proche du thermodesorbeur. Ainsi, le volume d'ionisation à la position n°1 correspond environ au double du volume d'ionisation de la position n°2.

Le thermodesorbeur ayant été calibré en température puis réglé précisément, plusieurs applications ont permis de tester ce mode de fonctionnement. Ces applications font l'objet de discussions au paragraphe III.2.6.2.

III.2.4 Le spectromètre de masse à temps de vol

L'analyse des ions produits à la suite de la vaporisation et de l'ionisation d'une particule permet l'identification des constituants présents initialement en phase particulaire. L'intérêt majeur du spectromètre de masse à temps de vol réside dans sa capacité à analyser l'ensemble des ions formés à chaque impulsion du laser d'ionisation. C'est ce point important qui a motivé son intégration au sein de l'instrument SPLAM.

Le TOF-MS est constitué de trois parties : une région d'ionisation (ou source d'ions), une région de vol libre et un détecteur. Le paragraphe III.2.3.1 a permis de présenter les détails techniques de sa première partie. L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter les développements mis au point dans le but d'améliorer et d'optimiser la résolution de cet analyseur. Sa calibration ainsi que sa caractérisation pour l'analyse de composés en phase gazeuse seront également présentées dans ce paragraphe.

III.2.4.1 Amélioration et optimisation de la résolution du TOF-MS

Nous avons vu en partie II (II.5.3) que différents facteurs permettent d'améliorer la résolution d'un tel spectromètre de masse. Dans cet objectif, le TOF-MS de l'instrument SPLAM fonctionne selon les conditions de focalisation spatiale de « Wiley et McLaren » pour l'amélioration de la distribution spatiale initiale σ_s des ions et intègre l'extraction des ions par impulsions retardées comme amélioration de leur distribution en énergie cinétique initiale σ_e .

III.2.4.1.α Les conditions de Wiley et McLaren

Ainsi, les équations II.14 à II.15 (II.5.3.1) de Wiley et McLaren permettent d'obtenir la valeur optimale du champ d'accélération E_d en fonction du champ d'extraction E_s pour une condition de focalisation bien définie. Ces équations nous ont permis de tracer le graphique présenté à la figure III.72. Le trait noir vers 100 cm fait référence à la longueur de la région de vol libre du TOF-MS de SPLAM.

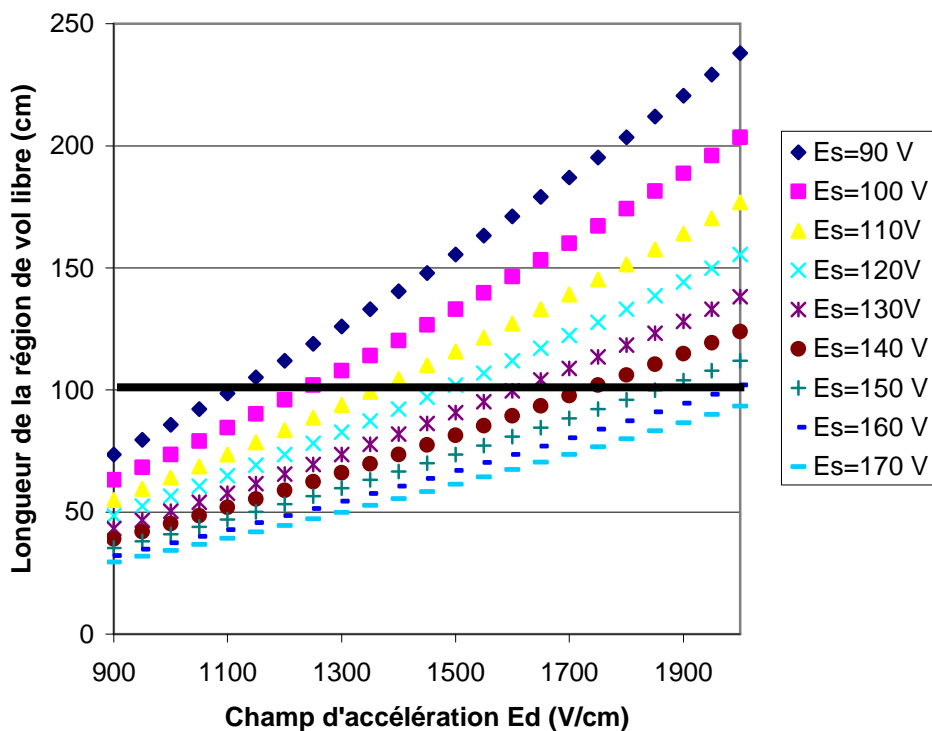


Figure III.72 : Position du plan de focalisation D_f en fonction des hauteurs tensions appliquées : E_s = champ d'extraction, E_d = champ d'accélération.

Ces valeurs théoriques nous ont alors permis d'orienter nos essais expérimentaux. Après de nombreux réglages de nos alimentations de haute tensions dans le but d'obtenir la meilleure résolution possible lors de l'étude de composés en phase gazeuse au sein de la source d'ions du TOF-MS, les tensions appliquées correspondent à + 145 V pour E_s (Stanford Research Systems, modèle PS310/1250V-25W), - 1460 V pour E_d (Stanford Research Systems, modèle PS350/5000V-25W) et - 1500 V pour l'alimentation du détecteur (Stanford Research Systems, modèle PS325/2500V-25W). Les polarités de ces tensions nous permettent alors d'étudier les cations. Mais la possibilité d'en changer le signe permet également d'envisager l'étude des anions.

III.2.4.1.β L'extraction des ions par impulsions retardées

L'extraction des ions de la source d'ions du TOF-MS vers la région de vol libre peut être réalisée de manière continue ou par impulsion retardée. Cette deuxième méthode a pour but d'améliorer encore la résolution du TOF-MS et c'est pourquoi celui de l'instrument SPLAM effectue l'extraction des ions (E_s) par des impulsions retardées. Pour ce faire, nous avons conçu et mis au point un système électronique (Behlke, modèle HTS 21-06-GSM) permettant de produire des impulsions de haute tensions (HT) à flanc montant très rapide (Fig.III.73).

Ces impulsions HT sont retardées d'un délai, nommé τ , grâce à l'utilisation d'un générateur de retard (Stanford Research Systems, Digital delay/Pulse generator, modèle DG 535).

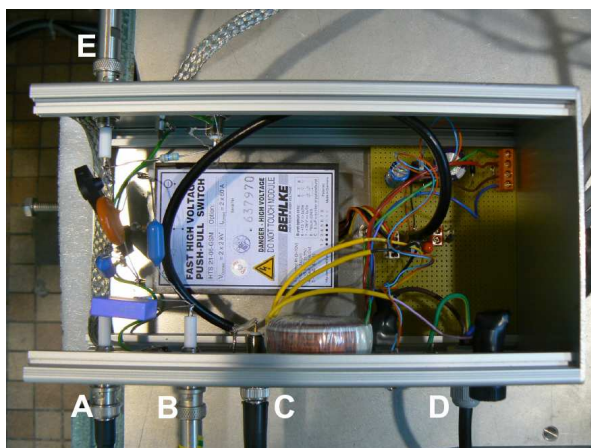


Figure III.73 : Système électronique permettant de produire des impulsions de hautes tensions : A-haute tension continue, B-masse, C-signal de déclenchement retardé : le Trigger Out, D-alimentation secteur, E-sortie haute tension pulsée.

Sur la figure III.73 les entrées A, B, C, D et la sortie E correspondent respectivement à l'arrivée de la haute tension continue, à la masse, au signal de déclenchement retardé issu du générateur de retard, à l'alimentation secteur et à la haute tension pulsée. Par la suite, ce système sera désigné par « pulseur HT ».

Une étude de la photoionisation du toluène en phase gazeuse avec le laser excimère en configuration D (III.2.3.2. α) et une énergie incidente moyenne de 14 mJ a permis de déterminer la valeur optimale du délai τ dans ce processus d'extraction par impulsions retardées. La figure III.74A présente l'évolution de l'intensité totale ionique de spectres de masse du toluène moyennés sur 500 spectres en fonction de ce délai τ . L'intensité ionique maximale a été obtenue pour $\tau = 2\mu\text{s}$. Cette valeur permet également d'accéder à la meilleure résolution en masse (Fig.III.74B) et correspond au délai d'extraction par impulsion utilisé tout au long des expériences présentées en phase gazeuse uniquement. La longueur de cette impulsion, nommée L, n'a aucun effet sur la résolution du spectromètre de masse.

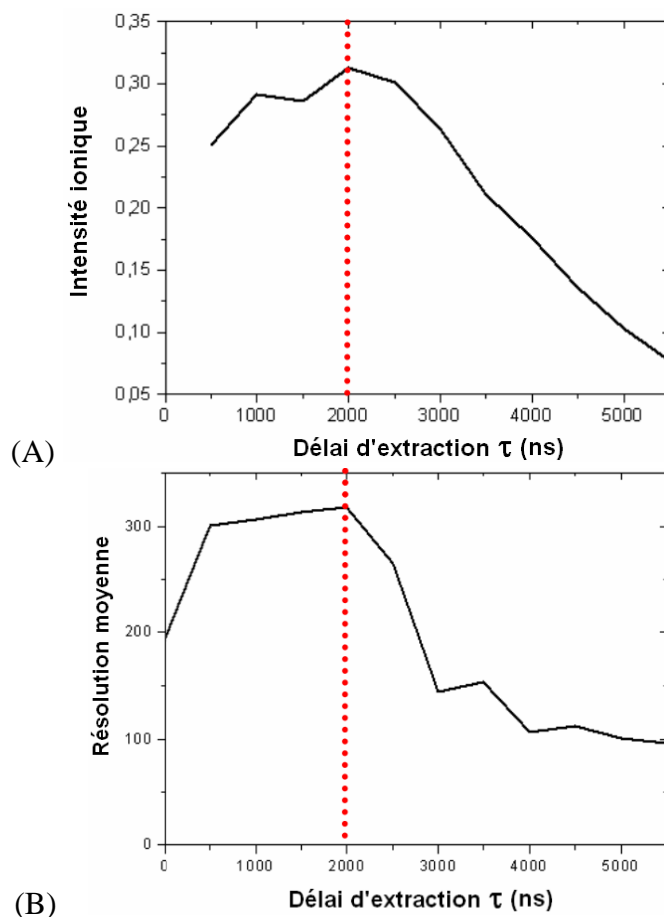


Figure III.74 : (A) Représentation de la somme de l'intensité ionique de spectres de masse du toluène en fonction du délai d'extraction τ , (B) Résolution moyenne de spectres de masse du toluène en fonction du délai d'extraction τ .

A l'issue de leur extraction et de leur accélération, les ions sont détectés par des galettes à micro canaux (MCP, Hamamatsu, modèle F4293-07, galette de diamètre externe 25 mm, diamètre des canaux : 12 μm). Deux MCP sont montés en parallèle avec une inclinaison opposée des microcanaux (assemblage en « chevron »). Un préamplificateur rapide (ORTEC, modèle 9326) est situé en aval du détecteur afin d'amplifier les impulsions de ce dernier. Le temps de réponse de ce préamplificateur est inférieur à la nanoseconde et il est alimenté en 12 V par une alimentation à faible bruit électronique (Tektronix, PS280). La caractérisation de la sensibilité de cette détection sera présentée au paragraphe III.2.4.3. γ .

III.2.4.2 La calibration en masse du TOF-MS

La relation empirique entre les temps de vol des ions et leurs rapports m/z est donnée par $t = A + B\sqrt{m/z}$. En posant $z = 1$, $t_1 = A + B\sqrt{m_1}$ et $t_2 = A + B\sqrt{m_2}$ on obtient :

$$A = \frac{t_1\sqrt{m_2} - t_2\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}} \text{ et } B = \frac{t_2 - t_1}{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}} \quad (\text{III.11})$$

Ainsi, le choix d'un composé en phase gazeuse dont la fragmentation est bien connue permet d'identifier deux couples de valeurs, (t_1, m_1) et (t_2, m_2) , afin d'en déduire les valeurs des constantes A et B. Son introduction en phase gazeuse au sein du spectromètre de masse s'effectue à l'aide d'un barboteur parcouru par un flux d'azote et une vanne (Hoke, Série 1300) permet alors de réguler le flux de gaz au sein du TOF-MS.

Pour cette identification, le composé majoritairement utilisé dans le cadre de ce travail est le toluène en raison de sa facilité d'introduction (composé très volatil), de son aromaticité et de sa très haute section efficace de photoionisation à la longueur d'onde considérée. Pour cette étape, le laser est focalisé dans la source d'ion dans le but de visualiser un maximum de photofragments. L'utilisation du module atténuateur précédemment décrit (Fig.III.71) permet de contrôler leurs apparitions en faisant varier (diminuer en l'occurrence) l'énergie incidente.

Seuls le fragment $m_1 = 39$ et l'ion parent $m_2 = 92$ présents sur les spectres de masse du toluène ont été utilisés. Les temps de vol correspondant à ces ions sont respectivement $t_1 = 9,852 \mu\text{s}$ et $t_2 = 16,26 \mu\text{s}$ définissant alors les valeurs des constantes A et B respectivement égales à $-2,106 \cdot 10^{-6}$ et $1,915 \cdot 10^{-6}$. La figure III.75 présente alors la courbe de calibration en masse obtenue d'après la relation $t = -2,106 \cdot 10^{-6} + 1,915 \cdot 10^{-6} \sqrt{m/z}$.

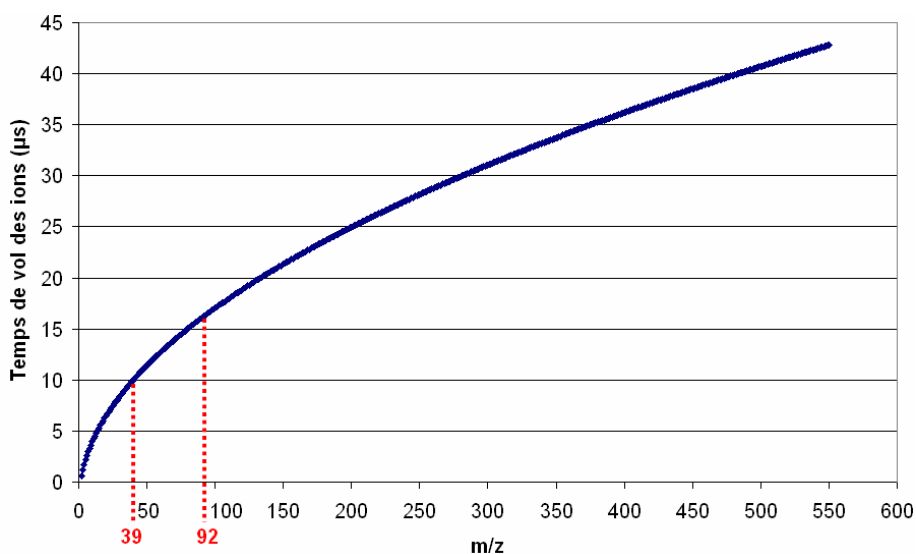


Figure III.75 : Courbe de calibration en masse du TOF-MS de l'instrument SPLAM.

Cette calibration, et par conséquent la conversion du temps de vol des ions en masse, est réalisée grâce à un instrument virtuel (VI) programmé sous le logiciel LabVIEW V8.2. Ce VI permet également de visualiser des spectres de masse moyennés, afin de s'affranchir au maximum du bruit de fond et d'obtenir alors un rapport signal/bruit (S/B) plus important, et de les enregistrer.

Cette étape de calibration est bien entendu primordiale afin d'accéder à des analyses chimiques de particules via l'utilisation du TOF-MS. Concernant ces analyses, d'autres études préliminaires en phase gazeuse ont été menées afin de déterminer la limite de détection du spectromètre de masse et de conforter le fait que l'ionisation à 248 nm est très sélective pour l'ionisation des composés aromatiques. L'ensemble de ces discussions est présenté au cours du prochain paragraphe.

III.2.4.3 Caractérisation du TOF-MS pour l'analyse de composés en phase gazeuse

III.2.4.3.α Montage expérimental

La figure III.76 représente le montage expérimental afin de caractériser TOF-MS de SPLAM en phase gazeuse par photoionisation UV induite par le laser excimère. Un barboteur permet l'introduction des composés en phase gazeuse au sein de la source d'ions du TOF-MS. Le module d'atténuation de l'énergie incidente est toujours situé entre le laser et le miroir n°1. Le laser excimère est focalisé au sein de la région d'ionisation du TOF-MS grâce à la lentille en silice fondue ayant un point focal situé à 30 cm précédemment évoquée.

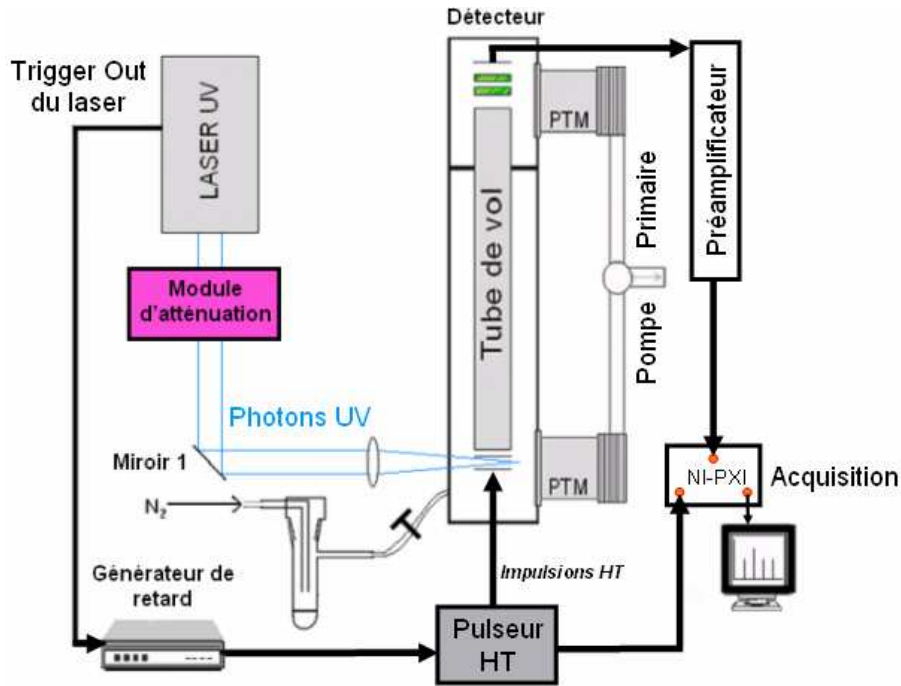


Figure III.76 : Montage expérimental pour la caractérisation du TOF-MS en phase gazeuse.

La figure III.77 présente le chronogramme correspondant à ce montage expérimental. Le laser est déclenché périodiquement ($5 \text{ Hz} = 2 \cdot 10^5 \mu\text{s}$) par une horloge interne. Une sortie du laser, nommée « trigger out » (TO), génère une impulsion TTL 150 ns avant l'apparition des premiers photons. Le TO va alors déclencher une impulsion retardée d'un délai τ qui permettra le déclenchement de l'extraction des ions (Impulsions HT) dans la région de vol libre du TOF-MS grâce au pulseur HT précédemment présenté. Il est important de noter qu'un délai de 250 ns est à prendre en compte entre l'impulsion du TO et le déclenchement des impulsions HT retardées. Cela signifie que le délai réel entre l'apparition des photons et l'extraction des ions est égal à $2,1 \mu\text{s}$ ($250 \text{ ns} - 150 \text{ ns} + \tau = 2\mu\text{s}$).

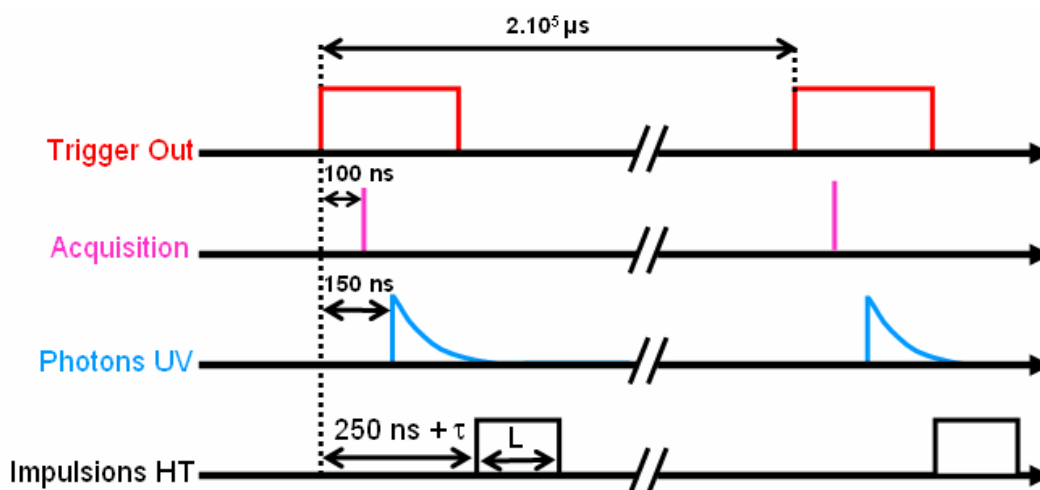


Figure III.77 : Chronogramme du montage expérimental de caractérisation en phase gazeuse du TOF-MS de SPLAM.

Le déclenchement de l'acquisition par le TO du laser a lieu 100 ns après celui-ci. Le système d'acquisition est constitué d'une carte d'acquisition (National Instruments, modèle PXI-5621) ayant une vitesse d'acquisition maximale de 64 MHz. Sa résolution verticale est de 14 bits.

III.2.4.3.β Caractérisation de l'ionisation REMPI

Dans le cadre de ces études en phase gazeuse, nous avons étudié plusieurs composés organiques anthropiques (aromatiques) et biogéniques (non aromatiques) afin de caractériser le processus d'ionisation REMPI décrit à la partie II (II.4.2.3) et déjà connu pour sa sélectivité concernant l'ionisation des composés aromatiques. Cette étude relativement exhaustive (environ une vingtaine de composés) a fait l'objet d'un stage de « *Diplomarbeit* » réalisé par Christoph Stoll et ne sera pas présentée en détail dans un souci de clarté.

A titre d'exemple, les figures III.78A et B présentent deux expériences menées avec le biphényle (composé aromatique anthropique) et l'alpha-pinène (composé biogénique non aromatique). Dans ces deux cas, chaque composé a été introduit en phase gazeuse au sein de la source d'ion du TOF-MS et des spectres de masse ont été enregistrés en fonction de l'énergie du laser excimère contrôlée par un énergie mètre (Gentec, modèle SOLO III, tête de mesure modèle QE25-LP-S-MB).

Pour chaque composé, les quatre graphiques sont à la même échelle et présentent alors l'évolution de l'aire des pics de masse principaux présents sur les spectres de masse obtenus en fonction de l'énergie laser incidente. Ces pics de masses correspondent à l'ion parent et aux fragments majeurs de ces deux composés. Notons, cependant, que l'intensité relative

maximale obtenue dans le cas de l'alpha pinène est bien inférieure à celle obtenue pour le biphényle (Fig.III.78).

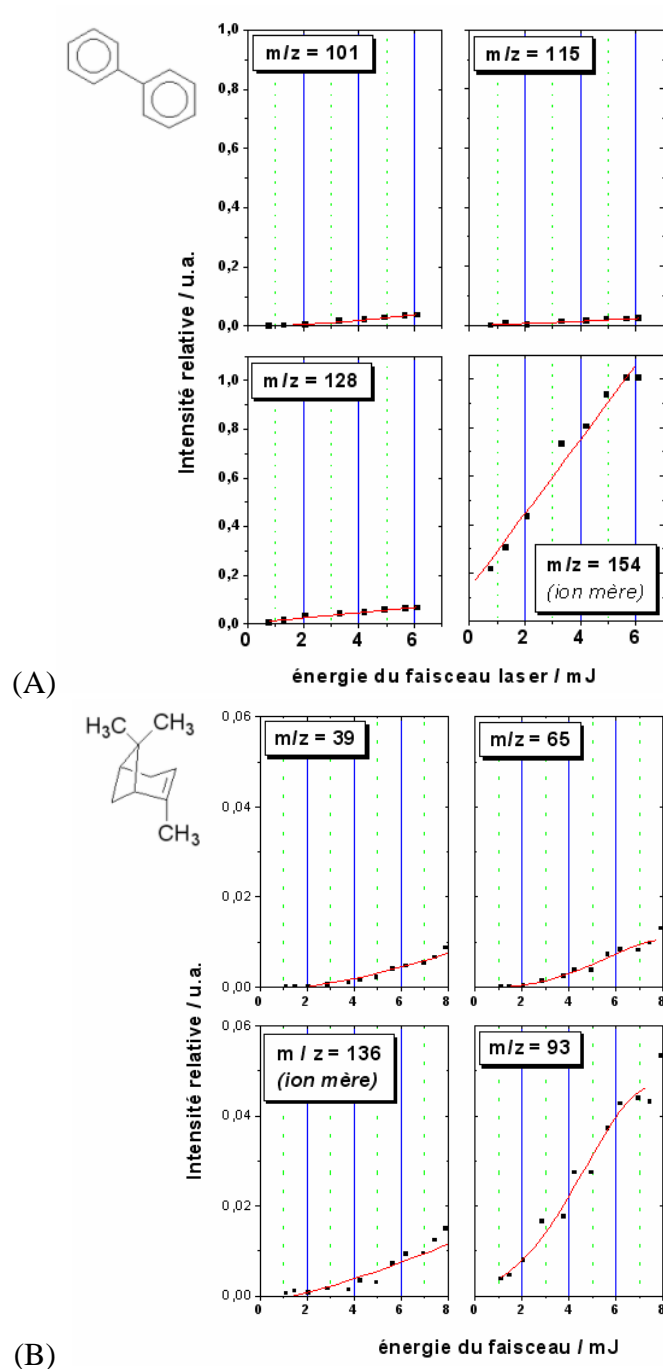


Figure III.78 : Etude de la fragmentation en phase gazeuse à 248 nm, (A) du biphényle, (B) de l'alpha pinène en fonction de l'énergie laser incidente.

On observe alors qu'à 1 mJ l'ion parent du biphényle est présent (0,2 u.a.) alors que les fragments majoritaires $m/z = 101$; 115 et 128 sont quasiment absents. A cette même énergie, l'ion parent de l'alpha-pinène est, à l'inverse, quasiment absent tandis qu'un des fragments majoritaires ($m/z = 93$) présente la plus forte intensité ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ u.a.).

Les principales conclusions de ces études renforcent le caractère sélectif de l'ionisation résonante, ici à 248 nm, des composés aromatiques et montrent que l'ionisation REMPI des composés non aromatiques conduit indéniablement à une très forte fragmentation malgré le fait qu'ils possèdent une section efficace d'absorption non nulle à 248 nm.

Dans le cadre de l'étude des AOS, cela signifie que l'ionisation de composés aromatiques permettra d'obtenir des spectres quasiment libres de fragments. Les composés aromatiques étant des précurseurs importants de l'AOS anthropique, l'ionisation REMPI apparaît bien adaptée pour leur analyse avec SPLAM.

Cependant, nous rappelons que le processus REMPI est mis en jeu seulement pour des énergies incidentes faibles et par conséquent pour l'ionisation en phase gazeuse. La forte énergie nécessaire au processus de LDI ne permettra donc pas de bénéficier de cette ionisation sélective. Seule l'ionisation découplée de la vaporisation le permettra.

III.2.4.3. Détermination de la limite de détection en phase gazeuse du TOF-MS

Ces études en phase gazeuse nous ont également permis de déterminer la limite de détection du TOF-MS. L'ensemble de ces expériences a été réalisé dans le cadre du stage de M2 de Aikaterini Bougiatioti et du stage de « *Diplomarbeit* » de Christoph Stoll. L'introduction des composés organiques en phase gazeuse au sein du spectromètre de masse s'effectue grâce au barboteur précédemment évoqué (Fig.III.76 ; Fig.III.79). Il est utile de rappeler qu'une vanne (Hoke, Série 1300) permet de réguler le flux de gaz introduit au sein du TOF-MS.

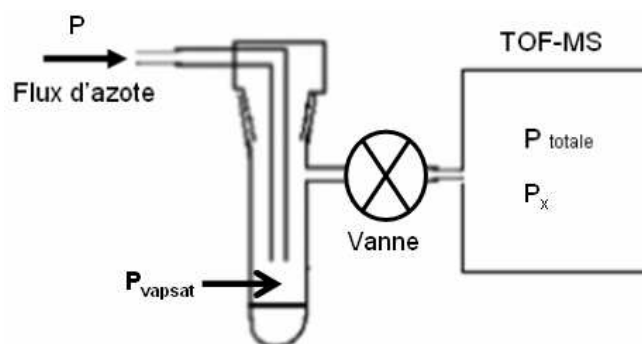


Figure III.79 : Système d'introduction d'un composé en phase gazeuse au sein de la source d'ions du TOF - MS de SPLAM.

Ainsi, la mesure de la pression P_{totale} dans le spectromètre est réalisée par une jauge de Penning et permet d'estimer la concentration en molécules d'un composé « x » introduit et dont la limite de détection (LD) doit être déterminée. En effet, en supposant qu'un équilibre thermodynamique est établi entre la phase solide ou liquide et la phase gazeuse au sein du

système d'introduction, nous pouvons admettre que la pression de vapeur du composé est égale à sa pression de vapeur saturante. Ainsi, la pression partielle P_x du composé au sein de la source d'ions du TOF-MS est donnée par la relation III.12.

$$P_x = \frac{P_{vapsat} \times P_{totale}}{P} \quad (\text{III.12})$$

avec P la pression d'azote en amont fixée à 1 bar.

De simples calculs géométriques nous ont permis d'estimer le volume d'ionisation V_{ion} en condition de défocalisation du faisceau laser (Fig.III.80).

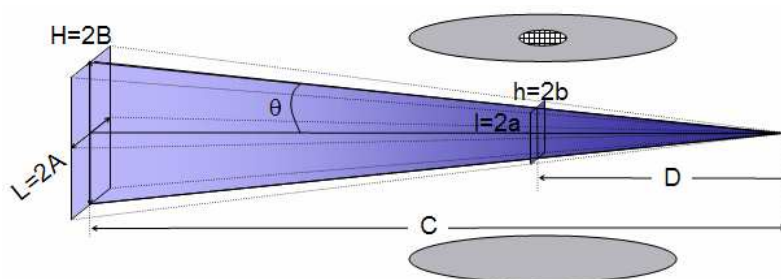


Figure III.80 : Estimation géométrique du volume d'ionisation V_{ion} dans la source d'ion du TOF-MS de SPLAM en condition de défocalisation du faisceau laser.

Sur la figure III.80, les lettres H et L représentent respectivement la hauteur et la largeur de la section du faisceau avant focalisation. Il est aisé de déduire b en considérant que $\tan \theta = B/C = b/D$ avec les dimensions B, C et D mesurées préalablement. Etant donné que $B/A = b/a$, il est possible d'accéder à la valeur de a connaissant celle de A. La section droite S_{foc} du faisceau au niveau des plaques d'extraction est donc estimée par $S_{foc} = (2a)(2b)$. Etant donné que le diamètre du trou d'extraction est égal à 1 cm, le volume d'ionisation V_{ion} est directement déduit tel que $V_{ion} \approx S_{foc} \times l$.

L'ensemble de ces calculs nous a permis de calculer la LD en terme de nombre de molécules détectables dans le volume d'ionisation. Ce calcul se réalise par détermination, au préalable, du nombre de molécules n' présentes dans le volume d'ionisation en utilisant la relation des gaz parfaits :

$$n' = \frac{P_x V_{ion} N_a}{RT} \quad (\text{III.13})$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Ainsi, en supposant qu'un signal est détectable lorsque le rapport signal/bruit est supérieur à trois ($S/B > 3$), il est possible de calculer cette limite de détection telle que :

$$LD = \frac{n' \times 3}{S/B} \quad (\text{III.14})$$

Lorsque S/B est déterminée à partir de spectres de masse moyennés (S/B_{moy}), nous noterons LD_{moy} . Si le rapport S/B est déterminé sur un spectre de masse correspondant à une unique impulsion laser (spectre de masse « single shot » : S/B_{SS}), nous noterons LD_{SS} . Il est alors possible de calculer une limite de détection en masse de composé détecté, notée $LD(g)$, à partir de LD_{SS} telle que :

$$LD(g) = \frac{LD_{\text{SS}} \times M}{N_A} \quad (\text{III.15})$$

avec M la masse molaire du composé considéré et N_A le nombre d'Avogadro.

Pour chaque composé, la détermination du rapport S/B est réalisée à partir de l'ion parent présent sur leurs spectres de masse. Cela signifie que le minimum de fragmentation doit avoir lieu. Le module d'atténuation ne permet pas de limiter la forte fragmentation présente sur les spectres de masse des composés étudiés lorsque le laser est focalisé entre les plaques d'extraction du TOF-MS. Une défocalisation du laser doit donc être effectuée afin d'obtenir des spectres libres de fragment. Cela confirme bien l'importance du processus d'ionisation REMPI en phase gazeuse lors de la vaporisation et de l'ionisation découplée d'une particule. En effet, un spectre de masse d'une particule sera libre de fragment seulement si l'énergie incidente d'ionisation est faible. Ceci nécessite par conséquent une prévaporisation de la particule. Notons que le contrôle de l'énergie par impulsion est réalisé par l'utilisation de l'énergie mètre précédemment évoqué à la sortie des plaques d'extraction du TOF-MS.

Tableau III.7 : Détail du calcul de la limite de détection en nombre de molécules en phase gazeuse dans le volume d'ionisation du TOF-MS pour trois composés aromatiques semi volatils : le naphthalène, le 2-méthyl naphthalène et le biphényle.

	P_{vapsat} (mbar)	P_{totale} (mbar)	P_x (Pa)	V_{ion} (m³)	n'	S/B_{moy} (# moyenne)	LD_{moy}	S/B_{SS}	LD_{SS}	LD (g)
Naphtalène (M=128 g.mol⁻¹)	1,1E-01	2,0E-06	2,2E-08	4,5E-08	2,4E+05	4919 (150)	145	144	4956	1,1E-18
2-methyl naphthalene (M=142 g.mol⁻¹)	7,3E-02	2,1E-06	1,5E-08	4,5E-08	1,6E+05	4753 (150)	104	137	3613	8,5E-19
Biphényle (M=154 g.mol⁻¹)	1,2E-02	7,6E-06	8,9E-09	1,6E-08	3,4E+04	156 (200)	662	1,2	86011	2,2E-17

Ainsi, le tableau III.7 présente le détail des calculs de limites de détection pour trois composés aromatiques semi volatils : le naphthalène, le 2-méthyl-naphthalène et le biphényle. Pour chaque étude, l'énergie du laser n'a pas excédé le millijoule (soit environ 2.10^6 W.cm^{-2}). Les pressions de vapeur saturante P_{vapsat} à température ambiante indiquées pour chaque composé sont issues de la littérature ([Hazardous Substances Data Bank](#)). Dans le cas du calcul de LD_{moy} , le nombre de spectres de masse moyennés est indiqué en rouge entre parenthèse dans la colonne de S/B_{moy} .

Afin d'interpréter les résultats obtenus pour $LD(g)$, établissons un calcul simple : une particule de 200 nm de diamètre, constituée de façon homogène d'un composé de masse molaire $M = 150 \text{ g.mol}^{-1}$ et ayant une masse volumique de 1 g.cm^{-3} , possède une masse de 4.10^{-15} g . Cette masse correspond environ à 2.10^7 molécules. Cela signifie alors que le spectromètre de masse à temps de vol de SPLAM est capable de détecter un composé présent entre 0,03 et 0,5 % (en masse et/ou en nombre) au sein de cette particule de ce diamètre lors d'une ionisation REMPI.

Ainsi, à la vue de ces résultats, le TOF-MS linéaire intégré à l'instrument SPLAM paraît capable de fournir un spectre de masse d'une particule ayant un diamètre proche de celui évoqué dans l'exemple ci-dessus. Cependant, ces limites de détection obtenues en phase gazeuse sont à appliquer dans le cas de la vaporisation découplée de l'ionisation d'une particule. Dans ce cas, il est probable que le recouvrement entre le volume d'ionisation V_{ion} et le nuage moléculaire ne soit pas optimal en raison de la probable expansion de ce dernier. De plus, il existe une forte probabilité que la vaporisation de la particule soit partielle. Ainsi, ces deux cas impliquent une augmentation de la limite de détection.

Les paragraphes III.2.1, III.2.2, III.2.3 et III.2.4 précédents ont permis de comprendre quels choix techniques ont été établis pour chacune des quatre étapes de l'instrument SPLAM et de décrire leurs caractérisations et la calibration de deux d'entre elles. L'assemblage de ces quatre parties et la synchronisation entre l'étape de détection optique et l'étape de vaporisation/ionisation au sein du TOF-MS ont pour objectif d'accéder à l'analyse physico-chimique en temps réel de particules individuelles. Ce couplage fait l'objet d'une présentation au cours du paragraphe suivant.

III.2.5 Synchronisation en temps réel de la chambre de détection optique à l'étape de vaporisation/ionisation

La figure III.81 représente une vue schématique du couplage entre les étapes de détection optique et de vaporisation/ionisation des particules, uniquement avec le laser excimère UV c'est-à-dire en mode LDI. La distance « d_{dec} » entre le laser L2 et le centre des plaques d'extraction du TOF-MS est de 98 mm sachant que le rayon des plaques d'extraction est de 25 mm.

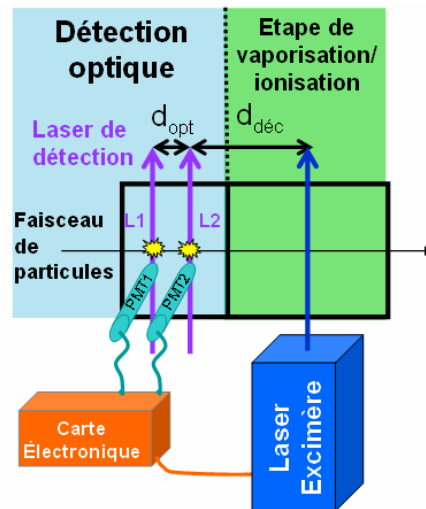


Figure III.81 : Schéma du couplage en temps réel entre la détection optique et l'étape de vaporisation/ionisation.

Le chronogramme aboutissant au déclenchement du laser excimère lors de l'arrivée d'une particule au centre des plaques d'extraction du TOF-MS et à l'extraction par impulsions retardées des ions produits est représenté sur la figure III.82.

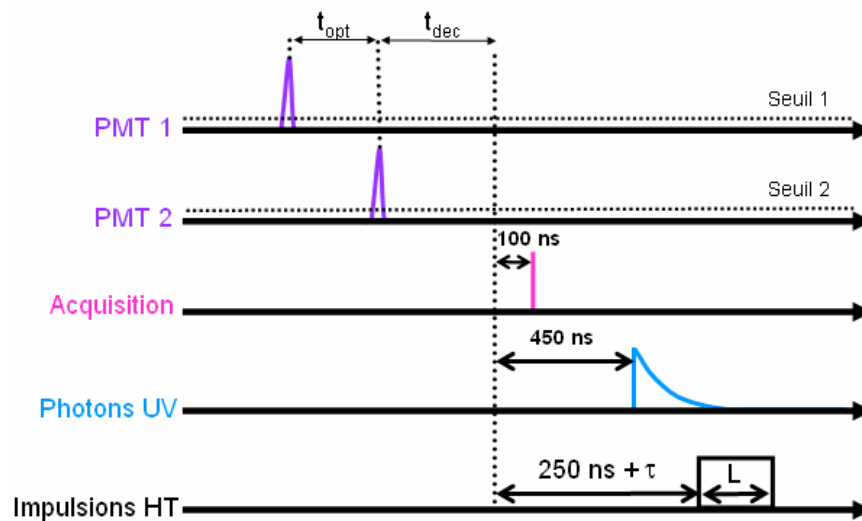


Figure III.82 : Chronogramme de déclenchement en temps réel du laser excimère de vaporisation/ionisation.

Le temps t_{opt} est déterminé à partir de deux seuils de déclenchement représenté sur le chronogramme (seuils 1 et 2). Ces seuils sont réglés expérimentalement. Etant donné qu'à la sortie de l'ALS la vitesse des particules est homogène sur l'ensemble de son parcours au sein de l'instrument, le temps de déclenchement t_{dec} est déterminé par la relation III.16.

$$t_{dec} = t_{opt} \times \frac{d_{dec}}{d_{opt}} \quad (\text{III.16})$$

Cependant, lors du déclenchement externe du laser excimère, il faut attendre 450 ± 5 ns afin que les photons soient émis, soit 300 ns supplémentaire par rapport au déclenchement interne du laser. Afin de se placer dans les mêmes conditions d'extraction par impulsions retardées des ions de la source du TOF-MS que lors de la caractérisation en phase gazeuse du TOF-MS et d'accéder ainsi à une résolution et une intensité ionique optimisées, le délai d'extraction τ appliqué est égal à 2,3 μ s.

Ainsi, le traitement en temps réel des impulsions de détection optique n'est possible qu'en présence d'un système électronique de déclenchement. Le système de déclenchement de l'instrument SPLAM est une carte électronique commerciale FPGA (Field Programmable Gate Array) (Avnet, modèle ADSADS-XLX-V4FX-EVL12-G) dont le signal d'entrée est numérisé par un convertisseur analogique-numérique (ADC) (Avnet, modèle MAX12559EVKIT). Cette carte est programmée en VHDL qui est un langage numérique utilisé dans la conception des circuits intégrés et permet alors de calculer en temps réel le temps t_{dec} .

Nous avons vu au paragraphe III.2.3.2.α que l'énergie du laser diminue fortement lorsque la fréquence de tir augmente. Si un trop grand nombre de particules arrivent simultanément, la quantité d'énergie disponible par impulsion diminue et le processus de vaporisation/ionisation simultanée ne peut pas avoir lieu. C'est pourquoi, nous avons volontairement introduit une temporisation de 100 ms (10 Hz) entre deux impulsions laser dans la programmation de cette carte afin de préserver une quantité d'énergie par impulsion nécessaire à ce processus.

A ce stade du développement, aucune acquisition de données en temps réel tant pour la détection optique que pour les spectres de masse obtenus n'a été développée. Aucune corrélation entre un spectre de masse et la taille d'une particule n'est donc possible actuellement.

III.2.6 Premières applications de SPLAM

Les deux modes de fonctionnement de l'instrument SPLAM que nous avons appliqués à ce jour correspondent à la thermodésorption (processus de vaporisation et d'ionisation en deux étapes) et à la vaporisation/ionisation laser simultanée (LDI). Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises, l'application de l'instrument SPLAM, et plus spécifiquement de ces deux modes de fonctionnement, correspond à l'analyse d'AOS produits en chambre de simulation. La chambre de simulation utilisée dans le cadre de ces applications se nomme CESAM.

III.2.6.1 La chambre de simulation atmosphérique CESAM

La chambre de simulation utilisée au cours de ces travaux de thèse dans le cadre de la production d'aérosols organiques secondaires est la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique « CESAM » du LISA (Fig.III.83).



Figure III.83 : Photographie de la chambre de simulation atmosphérique multiphasique CESAM

Cette chambre est constituée d'une enceinte en acier inoxydable, d'un volume de 4,2 m³, munie de dispositifs de pompage permettant d'y faire un vide secondaire (10⁻⁴ mbar) afin de limiter les effets de mémoire d'une expérience à l'autre.

La forme et le volume de cette enceinte limitent au maximum les effets de parois et assurent une durée de vie suffisante à l'aérosol. De plus, l'acier inoxydable a été choisi comme matériau de fabrication afin d'éviter les effets électrostatiques susceptibles d'affecter ce temps de vie.

Cette enceinte est munie de douze brides circulaires qui permettent de supporter l'environnement analytique, les ports d'introduction et d'échantillonnage et les évacuations de pompage. Trois autres brides en quartz, situées sur le dessus de la chambre, permettent de disposer d'une irradiation réaliste afin de simuler correctement les processus de photooxydation. Cette irradiation est obtenue grâce à l'utilisation de trois lampes au Xénon de 4 kW.

A la suite du pompage de CESAM, donc de son nettoyage, plusieurs étapes de préparation sont réalisées dans le but de produire des AOS par ozonolyse de précurseurs volatils. Ces étapes consistent à remplir l'enceinte d'azote et d'oxygène dans les proportions respectives (78 % et 22 %), à introduire l'ozone dont la concentration est mesurée et suivie au cours des expériences avec un analyseur d'ozone (Environnement S.A., modèle O342M) puis le précurseur. Avant d'être injecté dans la chambre, le précurseur est introduit en quantité contrôlée (de l'ordre du ppm) dans un ballon. Son introduction dans la chambre est ensuite réalisée par un balayage de ce ballon avec un flux d'oxygène. Afin de rendre le mélange homogène, un ventilateur interne permet le brassage de l'ensemble des constituants au sein de CESAM. Une fois produites, les particules sont introduites dans SPLAM à travers une canne de prélèvement en cuivre de 2 mètres de longueur. Tout au long de chaque expérience, le suivi de la distribution granulométrique est réalisé par un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, DMA modèle 3080, CPC modèle 3010, TSI).

III.2.6.2 Expériences en mode thermodésorption (TD)

Dans le cadre de l'utilisation de ce mode, plusieurs expériences ont été menées afin d'accéder à la composition chimique d'un ensemble de particules. Ces applications concernent l'étude de particules de DOP et d'acide o-toluique générées à l'aide d'un atomiseur et d'AOSA produits par ozonolyse du méthylstyrène dans CESAM. Il est important de spécifier que l'acide o-toluique a été choisi étant donné qu'il est identifié comme constituant majoritaire de la phase particulaire issue de l'ozonolyse du méthylstyrène (Chiappini, 2006a). Pour chaque expérience les TD de diamètre 1,2 et 4 mm ont été respectivement testés.

Ce mode de vaporisation a été utilisé sans aucune synchronisation avec la chambre de détection optique. Par conséquent, il ne s'agit donc pas d'une analyse de particules individuelles dite étude *Single Particle*. Le laser d'ionisation est donc déclenché en interne et sa fréquence de tir est par conséquent régulière.

III.2.6.2. α Expériences menées avec le Dioctylphthalate (DOP)

Dans le cadre de ces expériences, les particules de DOP ont été produites selon le montage expérimental présenté figure III.26 (production d'une forte concentration en particules de DOP). Il est nécessaire de régler l'énergie du laser afin de se placer en dessous du seuil de formation des ions en LDI. Ce seuil a été estimé expérimentalement pour des particules de DOP introduites en forte concentration à environ 1.10^7 W.cm^{-2} et correspond à deux configurations limite de réglage. La première correspond à une forte focalisation ($V_{\text{ion}} = 1 \text{ mm}^3$) et à une énergie incidente du laser excimère inférieure à 1 mJ. La deuxième correspond à une défocalisation du laser ($V_{\text{ion}} = 25 \text{ mm}^3$) et à une énergie incidente du laser excimère égale à 18 mJ.

Les expériences menées dans le cadre de l'analyse de particules de DOP ont été réalisées dans deux configurations présentées à la figure III.71 avec la température du TD ajustée à 300°C et 500°C. Il a été vérifié, dans ces deux configurations de travail, que la densité de puissance se situe sous le seuil précédemment définit. Pour chacune de ces deux configurations, les énergies incidentes du laser étaient de 5 et 1 mJ respectivement définissant alors des densités de puissances respectives de 7.10^6 et 5.10^6 W.cm^{-2} . Malheureusement aucun signal en masse n'est apparu.

Ainsi, cette absence de signal soulève plusieurs questions : le temps de résidence du nuage moléculaire devant le TD est-il suffisant ? La concentration en nombre de particules est-elle suffisamment élevée ? La température du TD est-elle réellement assez élevée afin de vaporiser ce composé ?

Dans le but de répondre aux deux premières questions, la fréquence du laser a été augmentée jusqu'à 20 Hz. Mais aucun signal n'est apparu.

La figure III.84 présente la distribution temporelle de Maxwell-Boltzmann $f(t)$ définie en partie II (II.4.2.1, eq.II.8) en fonction du temps de parcours d'une molécule en phase gazeuse, de masse molaire $M = 200 \text{ g.mol}^{-1}$, à une température $T = 500^\circ\text{C}$ du TD vers le volume d'ionisation situé à une distance $D = 1 \text{ mm}$ du thermodésorbiteur.

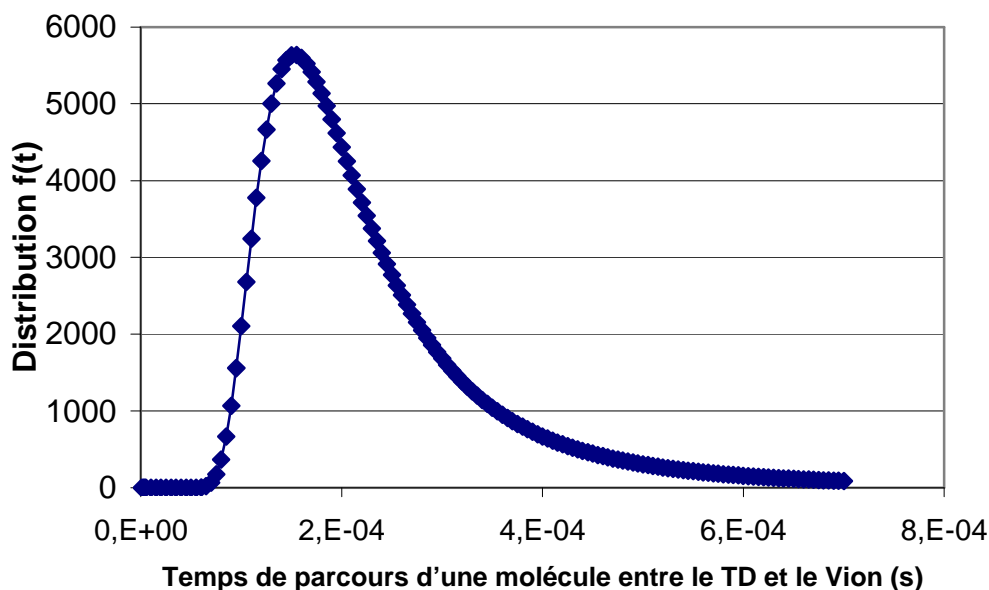


Figure III.84 : Représentation de la distribution temporelle $f(t)$ en fonction du temps de parcours d'une molécule en phase gazeuse de masse molaire $M=200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à une température $T=250^\circ\text{C}$ du thermodésorbteur (TD) vers le volume d'ionisation (V_{ion}) situé à une distance $D=1 \text{ mm}$.

Il apparaît alors que le temps de retour moyen vers le volume d'ionisation des molécules est d'environ $150 \mu\text{s}$. Considérons alors des particules à une concentration de $10^4 \text{ particules}\cdot\text{cm}^{-3}$, qui représente une concentration en nombre typique lors de la génération d'AOS en chambre de simulation, prélevées à un débit de $0,083 \text{ L min}^{-1}$. Dans ces conditions, une particule arrivera toutes les $60 \mu\text{s}$ sur le thermodésorbteur. Cela signifie qu'une telle concentration en amont devrait permettre d'avoir un nuage moléculaire vaporisé constant devant le thermodésorbteur. La concentration utilisée au cours de cette expérience étant d'environ $10^5 \text{ particules}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce paramètre n'a théoriquement rien de limitant ici.

Les particules de DOP également été accumulées sur le TD froid pendant 5 minutes (mode d'accumulation). A l'issue de cette accumulation, la température du TD a été montée jusqu'à 500°C . L'acquisition en masse a été suivie en temps réel et enregistrée au cours de la montée en température. Mais cette méthode d'analyse n'a pas permis d'obtenir un signal en masse.

Le paragraphe suivant a pour but de répondre à la troisième question posée précédemment.

III.2.6.2.β Expériences menées avec des AOSA et des particules d'acide o-toluique

Dans l'hypothèse que les particules de DOP ne se vaporisent pas sur le TD, deux autres types d'expériences ont alors été mises en place dans le but de changer la composition chimique des particules à analyser et d'accéder ainsi à une vaporisation plus efficace des particules.

La première a consistée à produire des particules par l'utilisation de l'atomiseur à l'instar de l'expérience décrite au paragraphe précédent. Nous avons choisi l'acide o-toluique (TA) étant donné que ce composé a été identifié comme étant un produit de dégradation majeur de l'ozonolyse du 2-méthylstyrène (Chiappini, 2006a). Ce composé possède une température d'ébullition de 259°C à pression atmosphérique et à 25°C. Le TA étant solide et soluble dans l'éthanol, un mélange TA / éthanol / eau / glycérol a été utilisé comme solution à atomiser. L'ajout d'eau dans cette solution a pour but de pouvoir sécher efficacement les particules une fois produites.

La deuxième expérience menée a consisté à produire un aérosol organique secondaire par l'ozonolyse du 2-méthylstyrène dans CESAM. La figure III.85 présente les distributions granulométriques des concentrations de particules en nombre par cm³ en fonction du diamètre des particules pour ces deux expériences mesurées grâce au SMPS précédemment évoqué.

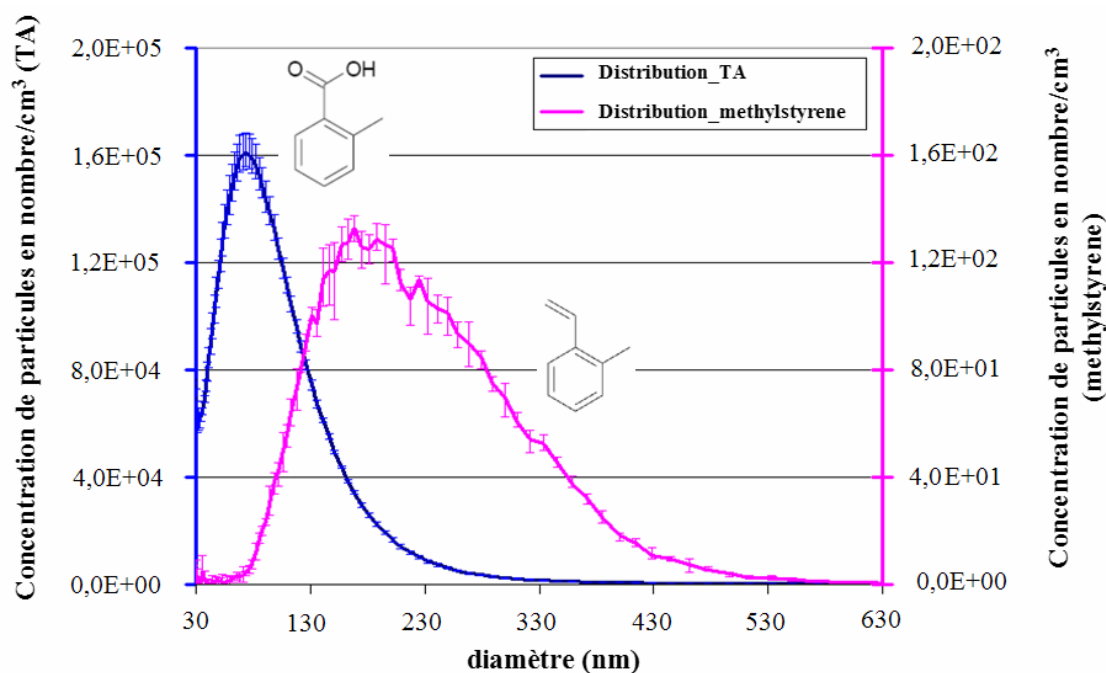


Figure III.85 : Distributions des concentrations de particules en nombre par cm³ en fonction du diamètre des particules pour l'AOSA produit par ozonolyse du 2-méthylstyrène et pour l'acide o-toluique (TA) produit par atomisation.

La concentration totale de particules de TA est de 8.10^6 particules.cm⁻³ environ et de 1.10^4 particules.cm⁻³ pour l'AOSA. Ces deux expériences ont chacune été menée en mode continu, c'est-à-dire avec un TD à 500°C, ainsi qu'en mode d'accumulation évoqué dans le cadre de l'analyse des particules de DOP. Pour chacun de ces modes, la fréquence du laser a été modifiée entre 5 et 20 Hz. La distance entre le thermodésorbeur a été modifiée entre 1 et

10 mm. Le volume d'ionisation a également fait l'objet de modification selon les positions présentées précédemment. Malgré toutes ces configurations et toutes les variations de paramètres évoquées, aucun signal en masse n'est apparu.

D'autres questions peuvent alors être soulevées : le nuage moléculaire vaporisé est-il vraiment constant devant le thermodésorbeur ? Quelle est son extension spatiale dans la source d'ions ? Même si la distribution de Maxwell-Boltzmann permet d'estimer la réponse, quelle est sa durée de vie expérimentale dans la source d'ions du TOF-MS ? Y a-t-il un bon recouvrement spatial et temporel entre l'impulsion laser et le nuage moléculaire vaporisé ?

Cette dernière question est intéressante du point de vue bibliographique. À part l'instrument SPLAM, un seul autre SMA basé sur un mode de thermodésorption et possédant une source d'ionisation par impulsion identique fut développé en Allemagne (Bente et al., 2006). Les autres SMA possèdent une source d'ionisation continue à l'instar de l'impact électronique au sein du SMA Aerodyne. Le tableau III.8 présente une comparaison des paramètres des deux instruments en question dans l'unique but de comprendre quel serait le paramètre clef limitant l'utilisation de ce mode dans le cas de SPLAM.

Tableau III.8 : Comparaison des paramètres du mode thermodésorption de SPLAM et du SMA présenté par Bente et al. (2006).

	Bente et al., 2006	SPLAM
Type de Prélèvement	Après 10 min d'accumulation	Continu / Accumulation
Cadence de tir du laser excimère à 248 nm (Hz)	?	20
Densité de puissance (W/cm ²)	1.10 ⁷	1.10 ⁶ – 1.10 ⁷
Largeur d'impulsion (ns)	8	10
Diamètre du TD (mm)	6	1,2 et 4
Distance du TD avec le centre des plaques (mm)	8	1-10
T°C du TD (°C)	350	500
Type de particules analysées	Particules issues de l'échappement d'une automobile	DOP, particules d'acide o-toluique, AOSA
Concentration en particules (#/cm ³)	?	~10 ⁵

Aucune différence significative entre ces paramètres ne permet de conclure sur la non faisabilité de ce mode pour SPLAM. Cependant des inconnues doivent encore être éclaircies : la fréquence de tir du laser et la concentration en amont des particules.

Une dernière hypothèse peut être susceptible d'expliquer l'absence de signal sur nos spectres de masse. Celle-ci concerne le rebond des particules. En effet, il est plausible que les particules rebondissent fortement sur le TD. Dans ce cas, ces dernières n'ont pas le temps

d'être vaporisées. Comme nous l'avons évoqué en partie II, un TD en tungstène poreux a été intégré au sein de l'AMS Aerodyne afin de limiter cet effet (II.4.2.1).

Cette solution technique serait susceptible de permettre l'observation d'un signal en masse lors de l'utilisation de ce mode. En considération du but final de SPLAM (analyse de particules individuelles) ce développement n'a pas été prioritaire dans le cadre de ces travaux de thèse. Cependant, afin de préserver la versatilité de l'instrument, le développement d'un nouveau thermodésorbiteur (remplacement du cuivre par un matériau poreux) mérite d'être poursuivi à moyen terme.

III.2.6.3 Expériences en mode LDI

Dans le cas du mode de vaporisation/ionisation simultanée (LDI), des études préliminaires de la composition chimique de particules ont consisté, dans un premier temps, à tester le fonctionnement du TOF-MS de l'instrument SPLAM avec et sans synchronisation de la chambre de détection optique de SPLAM avec le laser excimère. La première application de SPLAM à l'étude d'un AOS anthropique produit dans CESAM a été menée à l'issue de ces tests de faisabilité. L'ensemble de ces expériences fait l'objet de discussions au cours du prochain paragraphe.

III.2.6.3.α Etude de faisabilité du processus de vaporisation/ionisation simultanée sans synchronisation

Pour ce mode de fonctionnement, parfois appelé mode *Free Running*, le laser est déclenché en interne à une fréquence fixe sans aucune synchronisation avec la chambre de détection optique. La probabilité qu'une particule individuelle soit vaporisée et ionisée par une impulsion laser est extrêmement faible. L'augmentation de la concentration en particule en amont reste l'unique moyen d'augmenter cette probabilité. Nous avons alors introduit des particules de DOP issues d'un atomiseur et produites en forte concentration ($\sim 10^5$ particules.cm⁻³) à l'instar du mode de thermodésorption (III.2.6.2.α) (Fig.III.26). Le choix du type de particule a porté sur le DOP à l'égard de son aromaticité.

Cette forte concentration de DOP a alors permis l'apparition d'un signal en masse (Fig.III.86A) comparable au spectre de masse du NIST obtenu par impact électronique (70eV) (Fig.III.86B). L'importante quantité de particules introduite lors de cette expérience permet d'obtenir un spectre de masse moyenné sur plusieurs impulsions laser successives. Le spectre

de masse présenté à la figure III.86A correspond alors à la moyenne de dix autres spectres de masses de particules de DOP.

Lors de cette expérience, l'énergie du laser était de $14 \pm 0,05$ mJ et sa fréquence de 10 Hz avec une forte focalisation ($V_{\text{ion}} = 1 \text{ mm}^3$) correspondant alors à une densité de puissance de 1.10^8 W.cm^{-2} . En considération de la forte concentration de particules et de la zone A précédemment définie (III.2.3.2.β, Fig.III.63), un spectre de masse correspond à la vaporisation et à l'ionisation de plusieurs particules. Les masses 57, 71, 113, 149 et 167 ont respectivement été attribuées aux fragments C_4H_9^+ , $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$ et à $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4^+$.

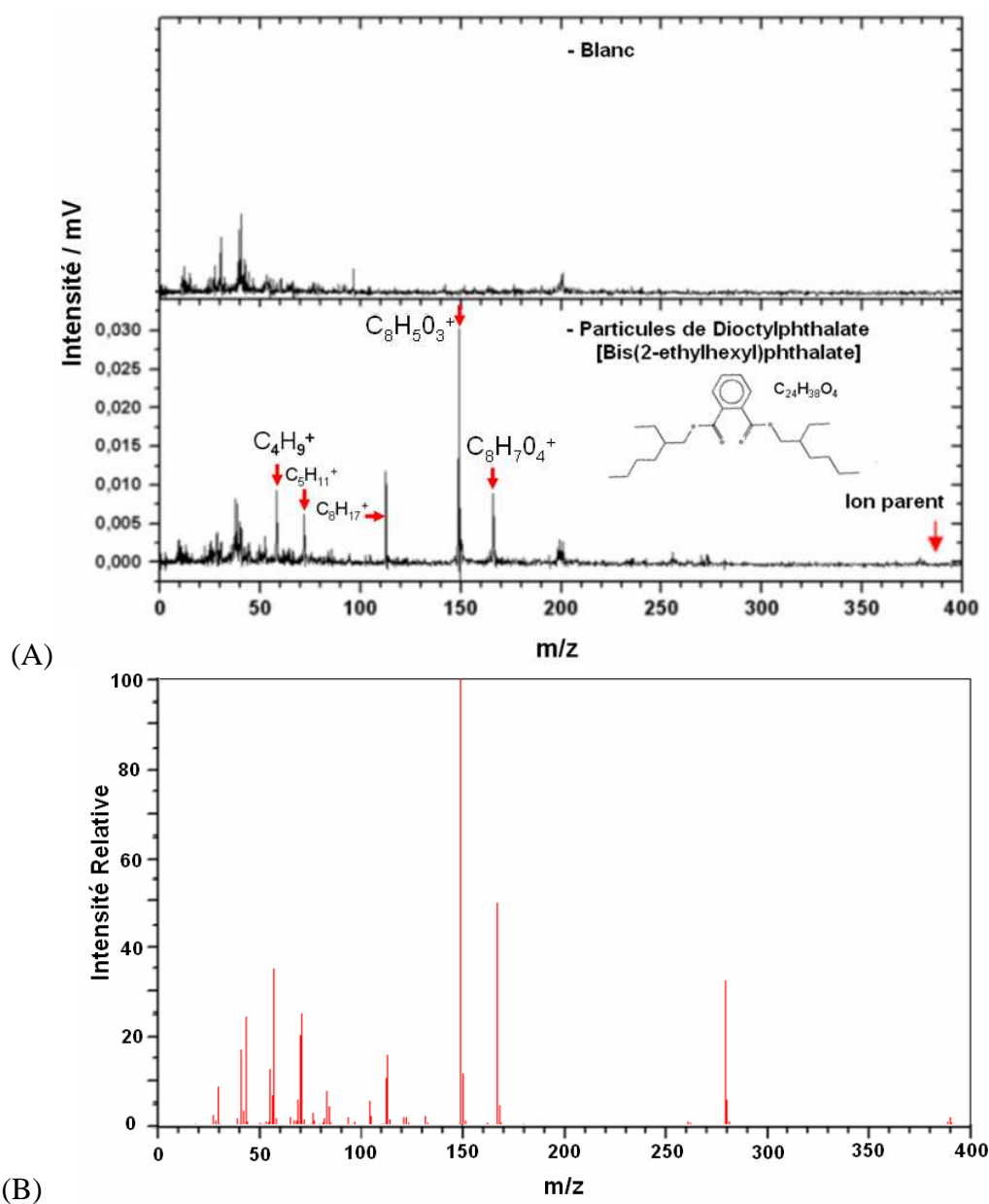


Figure III.86 : (A) Spectre de masse du DOP obtenu en mode Free Running à 10 Hz grâce au laser excimère (moyenne de 10 spectres de masse) avec une densité de puissance de 1.10^8 W.cm^{-2} , (B) Spectre de masse NIST du DOP obtenu par impact électronique (70eV).

L'ion parent ($m/z = 390$) reste cependant totalement absent ici. La trop forte fragmentation induite par le processus LDI ne permet pas de le visualiser à l'instar du spectre de masse du NIST.

Les intensités relatives des principaux fragments entre ces deux spectres de masse sont assez comparables et l'ion de masse $m/z = 149$ est le plus intense dans les deux cas. Cependant, le fragment présent à la masse $m/z = 280$ dans le spectre de masse du NIST n'apparaît pas dans le spectre de masse obtenu dans le cadre de cette expérience. Mais la forte fragmentation présente sur le spectre du NIST induite par l'importante énergie des électrons impliqués dans le processus d'ionisation par impact électronique (70 eV) est comparable à la fragmentation du processus de LDI. Ceci conforte alors le fait que l'importante quantité d'énergie nécessaire pour vaporiser et ioniser une particule en une étape lors du processus de LDI engendre une forte fragmentation rendant difficile l'analyse chimique d'un mélange complexe. Il est utile de rappeler que la méthode afin de s'affranchir de ce problème est de découpler la vaporisation de l'ionisation.

Cette étude nous a également permis d'optimiser le réglage du laser excimère entre les plaques d'extraction au sein de la source d'ions du TOF-MS afin d'obtenir un bon recouvrement entre le faisceau du laser excimère et le faisceau de particules. En effet, la visualisation de l'intensité ionique maximale de fragments de DOP sur les spectres de masse lors du déplacement selon l'axe « y » du spectromètre de masse a permis d'accéder au recouvrement optimal entre ces deux faisceaux. A la suite de cet ajustement, le réglage de la focalisation du laser a également été optimisé sur le même principe et correspond au profil présenté aux figures III.61A et B.

III.2.6.3.β Etude de faisabilité du processus de vaporisation/ionisation simultanée avec synchronisation

Lors du mode LDI, la synchronisation des impulsions du laser excimère avec la détection optique permet d'accéder à la composition chimique de particules individuelles en temps réel. L'application directe de SPLAM étant l'analyse d'AOSA, des expériences préliminaires de faisabilité ont été effectuées grâce à des particules de DOP issues d'un atomiseur et diluées (Fig.III.28).

Avant toute analyse, des spectres de masse de blancs sont enregistrés dans chaque condition : lorsque l'entrée des lentilles aérodynamiques de SPLAM est fermée, lorsqu'un flux d'azote U filtré est introduit dans SPLAM après avoir traversé le montage expérimental permettant la

production de particules de DOP, et en *Free Running* lors de l'introduction de particules de DOP avec la cadence de tir du laser fixée à 5 Hz. Dans chacun de ces cas, ces blancs sont identiques. La figure III.87 présente alors les spectres de masse de ces blancs en fonction d'un incrément d'acquisition temporel obtenus lors de l'introduction du flux d'azote U.

Même si la visualisation de ce graphique n'est pas optimale, ce dernier est simplement présenté dans le but d'évaluer un niveau de bruit global et surtout afin de s'apercevoir que les pics de masse susceptibles d'être considérés comme du signal ($m/z > 50$) apparaissent et disparaissent de façon aléatoire entre les différents spectres tout au long de l'incrémentation temporelle. Néanmoins, l'intensité de ces pics aléatoires ne dépasse pas 3 mV ce qui permet d'établir le niveau de bruit pour les spectres de masse des blancs.

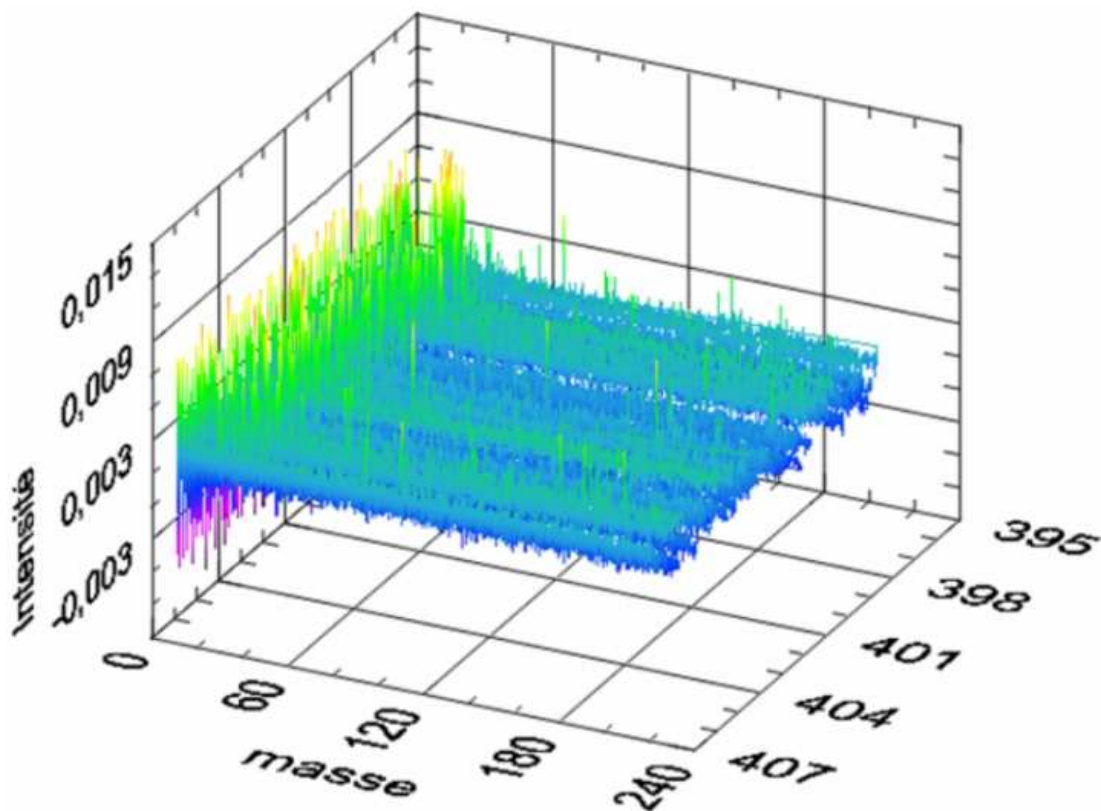


Figure III.87 : Spectres de masse de blanc obtenus lors de l'introduction d'azote U filtré (expérience du 19/09/08).

A l'issue de l'acquisition de ces blancs, les particules de DOP diluées ont été introduites et la synchronisation avec la chambre de détection optique a été mise en place. La figure III.88 présente alors les spectres de masse obtenus lors de cette synchronisation à chaque déclenchement du laser excimère.

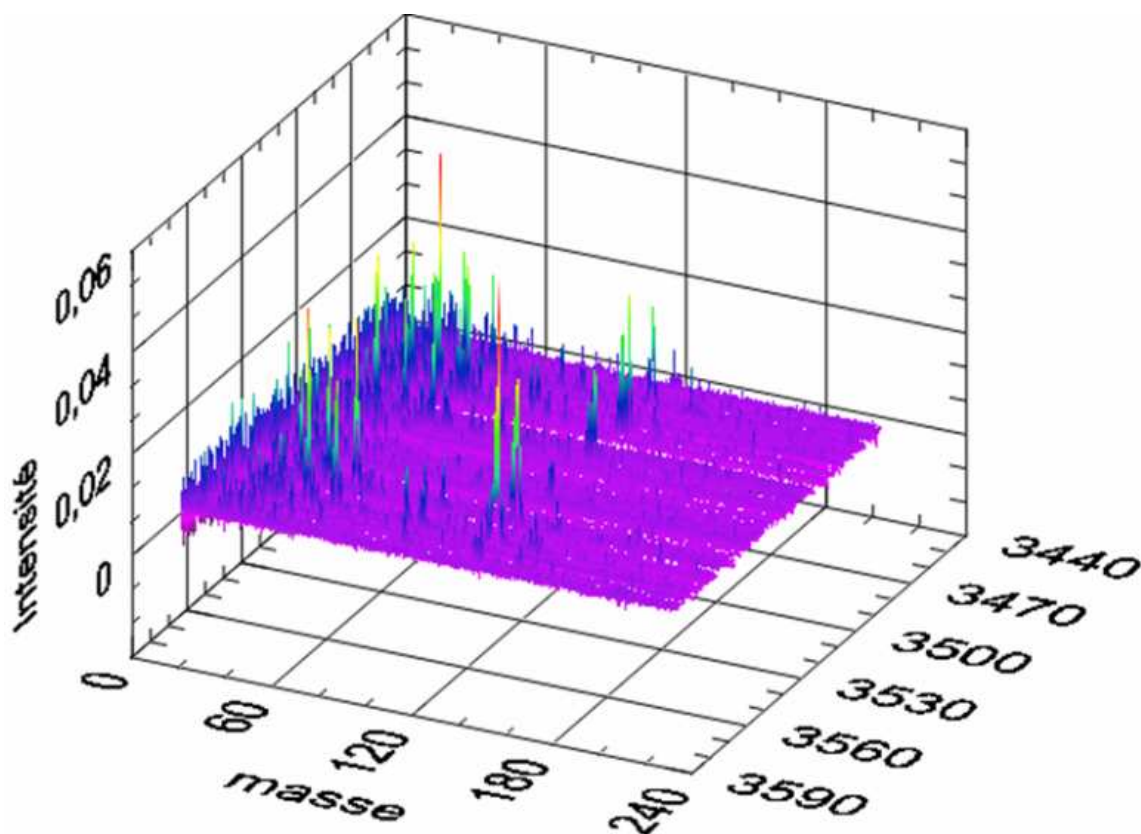


Figure III.88 : Spectres de masse de particules individuelles de DOP (expérience du 19/09/08).

Il est aisé d'observer que chaque spectre de masse ne donne pas lieu à l'apparition de fragments caractéristiques de la molécule de DOP. Ce taux d'apparition, ou *hit rate* défini au paragraphe II.1, a été estimé ici à 15 %. Ce dernier correspond à un taux d'analyse typique des SMA basé sur un mode d'analyse particule par particule (Su et al., 2004).

Dans le cas où le déclenchement du laser excimère conduit à la vaporisation et à l'ionisation simultanée d'une particule de DOP, les fragments ayant des masses supérieures à $m/z = 50$ apparaissent de façon systématique et l'intensité ionique est bien plus importante que dans le cas des spectres de masse des blancs.

Les figure III.89A et B présentent respectivement un des spectres de masse de la figure III.88 choisi pour l'abondance de ses pics ainsi qu'un spectre de masse correspondant au signal maximal de bruit obtenu d'après les données présentées à la figure III.87.

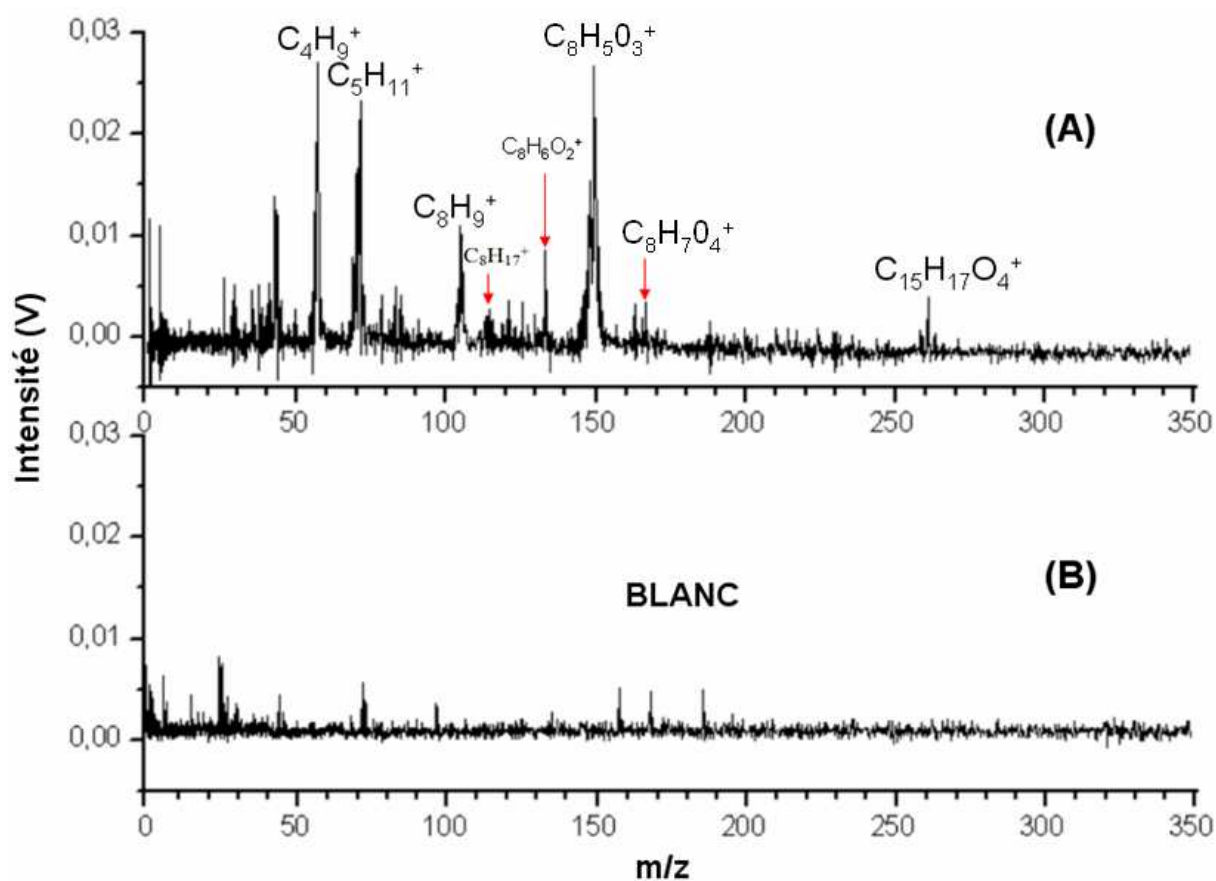


Figure III.89 : (A) Spectre de masse d'une particule de DOP obtenu en mode LDI, (B) Spectre de masse blanc présentant l'intensité ionique maximale.

Le spectre de masse présenté à la figure III.89A présente des fragments identiques à ceux identifiés lors des études en Free Running. Cependant, d'autres fragments additionnels tels que C₈H₉⁺ (m/z=105), C₈H₆O₂⁺ (m/z=134) et C₁₅H₁₇O₄⁺ (m/z=261) peuvent être observés ici.

Malheureusement, nous ne sommes pas en mesure de définir le diamètre de la particule associée à ce spectre de masse. En effet, aucune acquisition en temps réel des signaux de la détection optique n'a été effectuée à ce jour. Cependant, un aperçu de la gamme de diamètres de particules de DOP détectées au sein de la chambre de détection optique a été effectué par enregistrements successifs et manuels des signaux des photomultiplicateurs grâce à l'oscilloscope précédemment présenté (Fig.III.90). Etant donné que nous avons effectué la calibration de la chambre de détection optique avec des particules de DOP, les diamètres aérodynamiques d_{aev} des particules détectées ont été obtenus à partir des deux courbes de calibration du DOP (expériences 2-DOP et 3-DOP).

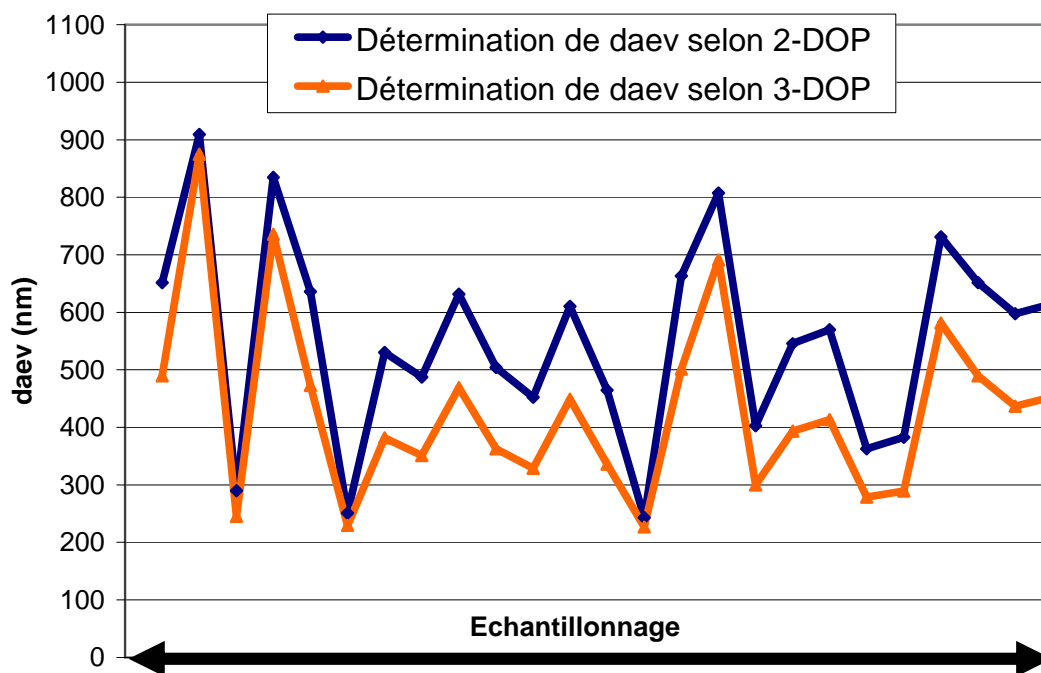


Figure III.90 : Echantillonnage manuel des signaux de la détection optique de particules de DOP.

Ainsi, les particules majoritairement détectées possèdent des diamètres aérodynamiques compris entre 200 nm et 900 nm. Les diamètres supérieurs à 700 nm ont été déterminés par extrapolation de la droite de régression des courbes de calibration correspondantes. Cependant, ces données ne peuvent pas être impliquées dans une discussion plus élaborée étant donné qu'elles ne sont pas suffisamment nombreuses pour être représentatives de l'ensemble des particules analysées.

Cette étude a donc permis de démontrer la faisabilité du mode LDI pour l'analyse de particules organiques aromatiques. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus dans ce mode concernant l'analyse d'AOSA produits en chambre de simulation.

III.2.6.3.γ L'analyse d'AOSA individuels produits par ozonolyse de l'indène

Dans le cadre de cette expérience, le précurseur volatil anthropique choisi est l'indène en raison de son fort rendement massique en aérosols (Chiappini, 2006a). Les AOSA ont été produits par son ozonolyse au sein de la chambre de simulation CESAM.

Pour chacune de ces étapes évoquées au paragraphe III.2.6.3.β, des spectres de masse des blancs ont été enregistrés. Tous les blancs étant identiques, seuls ceux correspondant au

prélèvement sur la chambre CESAM remplie d'azote, d'oxygène et d'ozone sans précurseur volatil sont présentés à la figure III.91. A l'instar des précédents graphiques, ces derniers permettent de déterminer le niveau de bruit global du signal de masse.

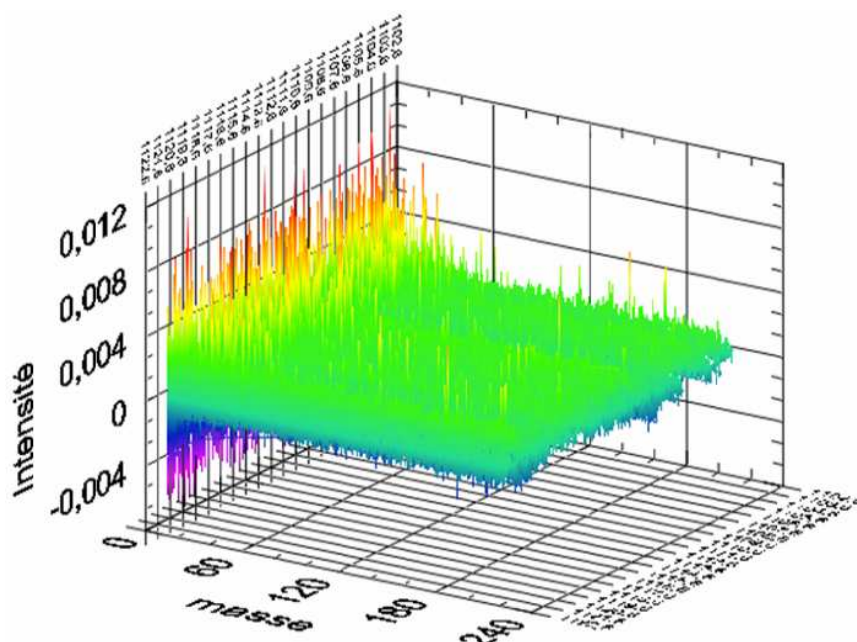


Figure III.91 : Spectres de masse blancs obtenus dans le cadre de l'expérience de production d'AOSA par ozonolyse de l'indène lorsque la chambre de simulation atmosphérique CESAM est remplie d'azote, d'oxygène et d'ozone sans précurseur organique volatil.

La figure III.92 présente le signal maximal de bruit obtenu lorsque la chambre CESAM est remplie d'azote, d'oxygène et d'ozone sans précurseur organique volatil. Ces données sont obtenues à partir des spectres de masse présentés à la figure III.91.

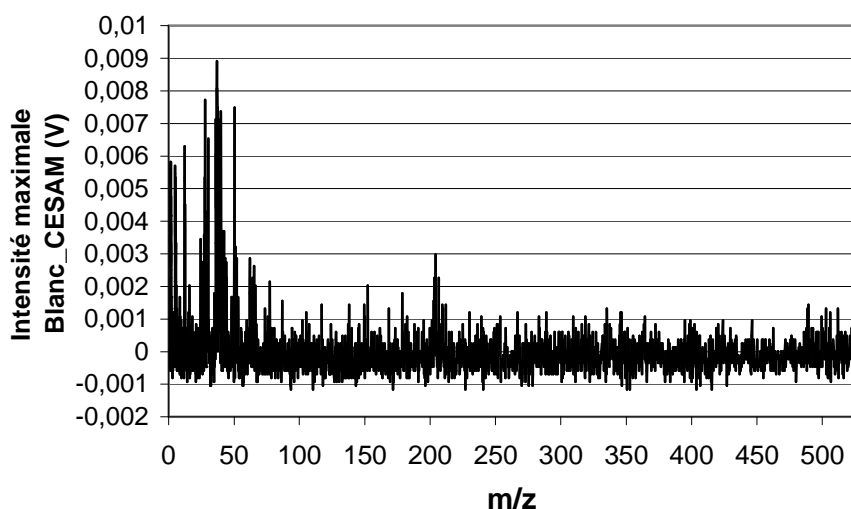


Figure III.92 : Spectre de masse blanc (en deux dimensions) correspondant au signal de masse maximal concernant l'expérience de production d'AOSA par ozonolyse de l'indène.

Ainsi, par la suite, un signal sera considéré comme tel si il dépasse 9 mV pour $m/z < 60$ et 2,5 mV pour $m/z > 60$. La figure III.93 présente l'évolution de la distribution en nombre d'AOSA produits par ozonolyse de l'indène entre 13h00 et 18h00 pour l'expérience du 21/11/08. Cette période correspond à la période de production de particules et ces distributions ont été obtenues grâce au SMPS. Le pas de temps entre chaque acquisition est égal à deux minutes.

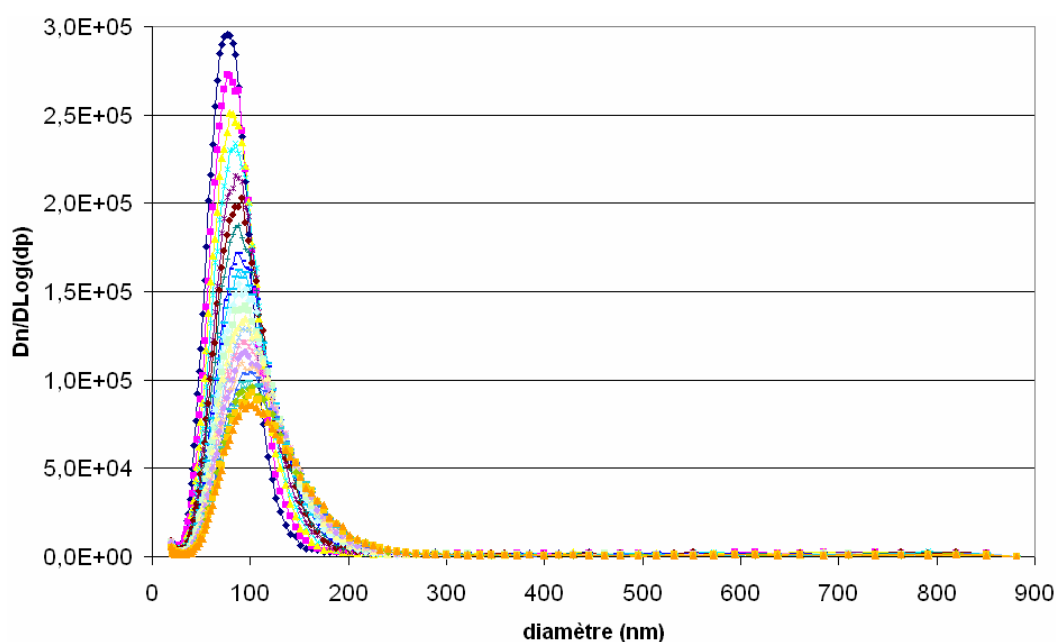


Figure III.93 : Evolution de la distribution d'AOSA produits par ozonolyse de l'indène pour l'expérience du 21/11/08 entre 13h00 et 18h00.

L'enregistrement et le dépouillement manuel des signaux de la chambre de détection optique de SPLAM nous ont permis, à l'instar des expériences avec le DOP, de déterminer la gamme de diamètres aérodynamiques échantillonnés à partir de la régression de la courbe de calibration correspondante à l'expérience 2-PSL (Figure III.94).

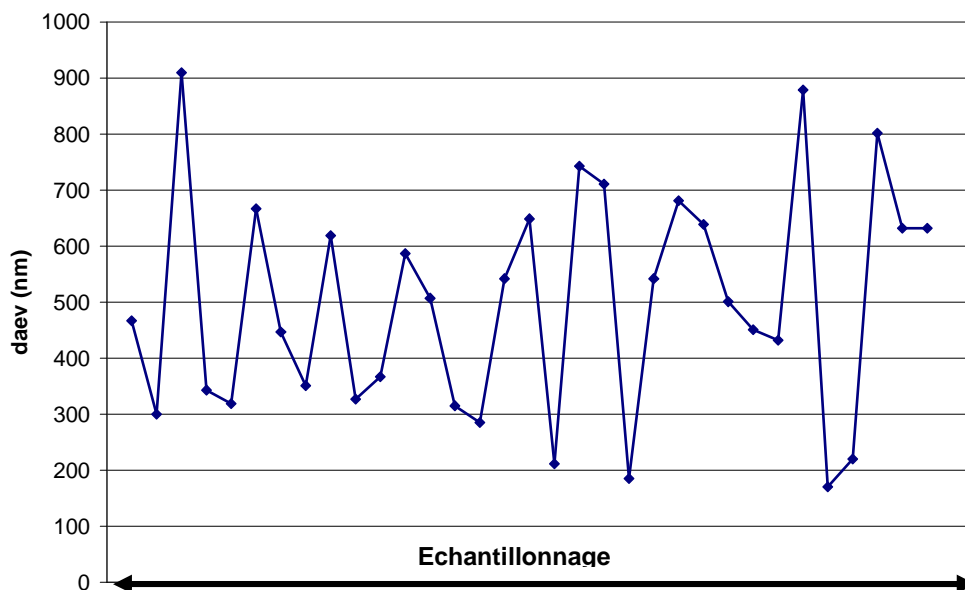
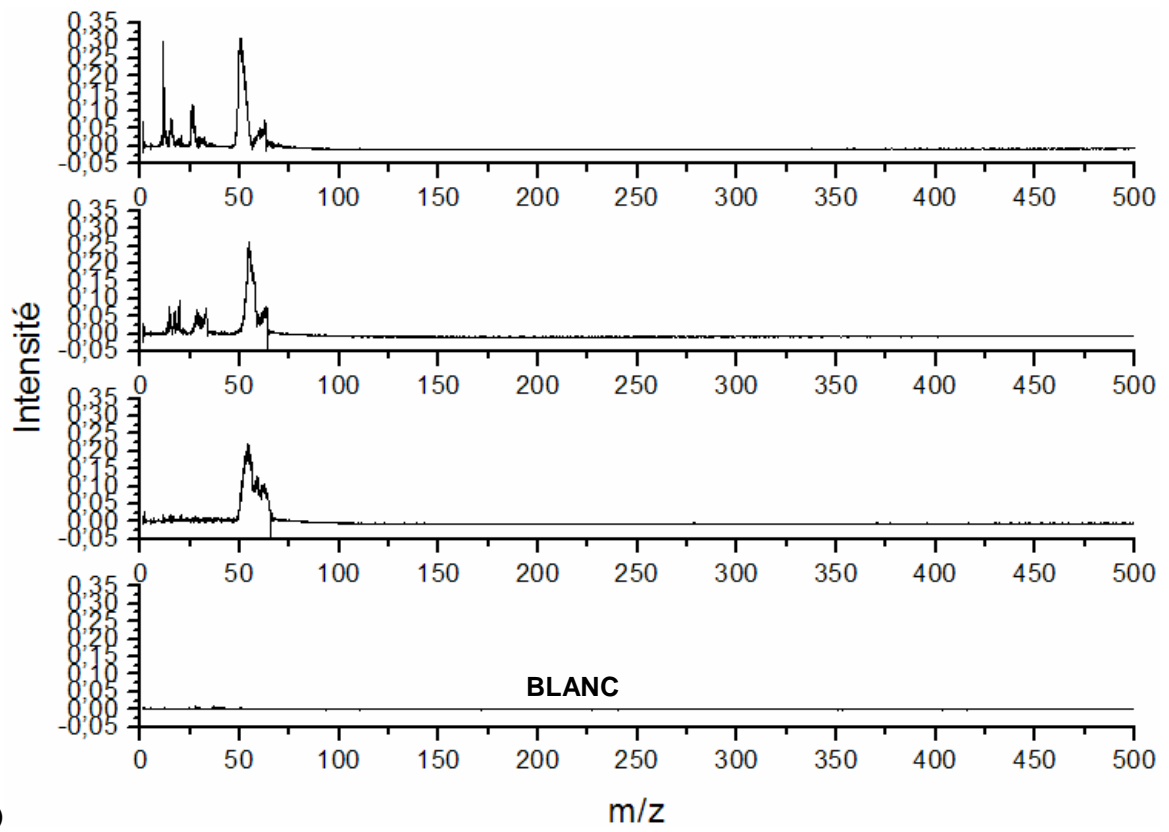


Figure III.94 : Echantillonnage manuel des signaux de la détection optique d'AOSA. Détermination des diamètres aérodynamiques à partir de la courbe de calibration de l'expérience 2-PSL (Fig.III.30).

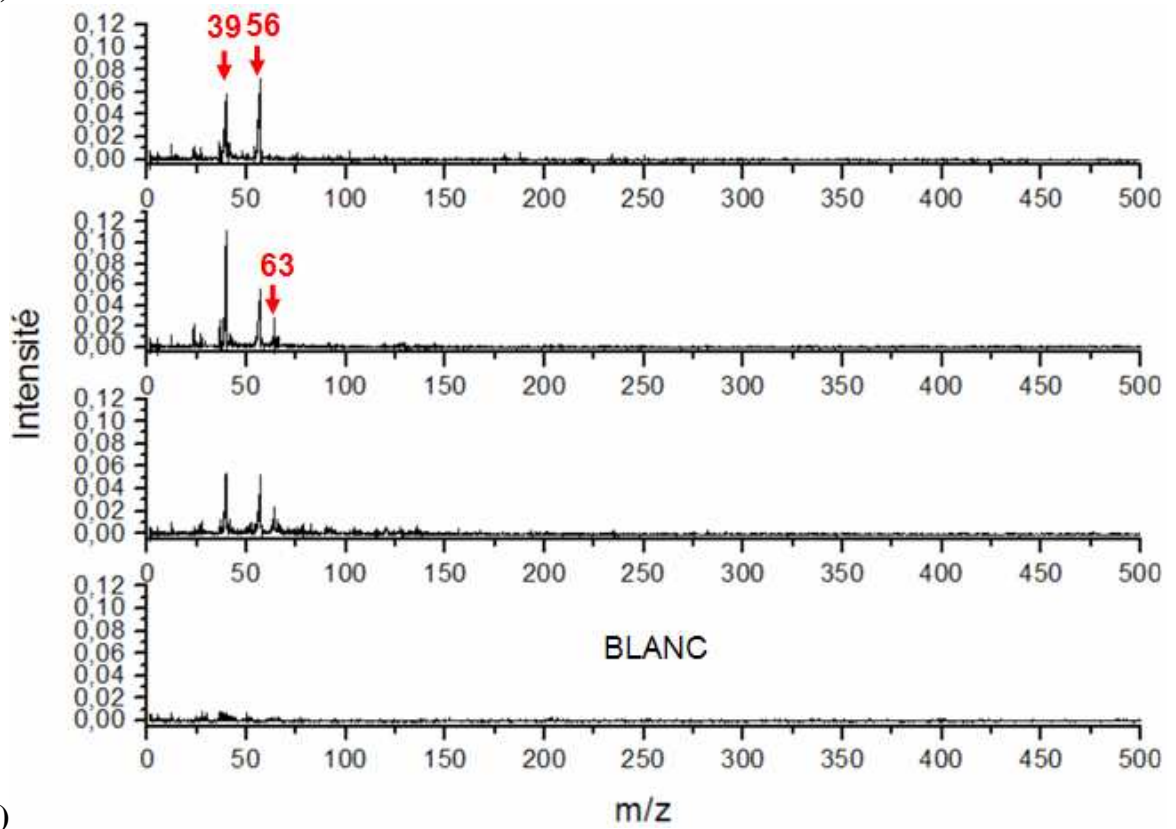
Il apparaît donc que les particules majoritairement détectées possèdent des diamètres aérodynamiques compris entre 170 nm et 900 nm. Cette gamme de diamètre correspond à des concentrations moyennes en nombre $Dn/D\text{Log}(dp)$ comprises entre $2 \cdot 10^3$ et $2 \cdot 10^4$ particules. cm^{-3} (Fig.III.93). Les diamètres supérieurs à 700 nm ont été déterminés par extrapolation de la régression de la courbe de calibration correspondante. Les signaux en masse obtenus lors de la vaporisation et de l'ionisation simultanée de particules d'AOSA ont alors été classés en trois groupes de spectres de masse (Fig.III.95A, B, C).

Les spectres blancs indiqués sur ces figures correspondent à celui présenté à la figure III.92. Le premier groupe a permis de classer les spectres de masse présentant un « massif » de fragmentation très intense situé entre les masses $m/z = 40$ et $m/z = 65$. Ce premier groupe est caractérisé par un taux d'analyse (II.1) de 10 % environ. Aucune identification claire des fragments observés n'a été établie. A ce jour, nous ne sommes pas capable de savoir si ces signaux correspondent à de réels fragments ou si ils sont dus à un quelconque artefact d'extraction d'ions dans la source du TOF-MS.

Le deuxième groupe, caractérisé par un taux d'analyse compris entre 5 et 10 %, correspond à une fragmentation moins intense pour $m/z < 65$. Les fragments observés ont des masses respectives de $m/z = 39$; 56 et 63.



(A)



(B)

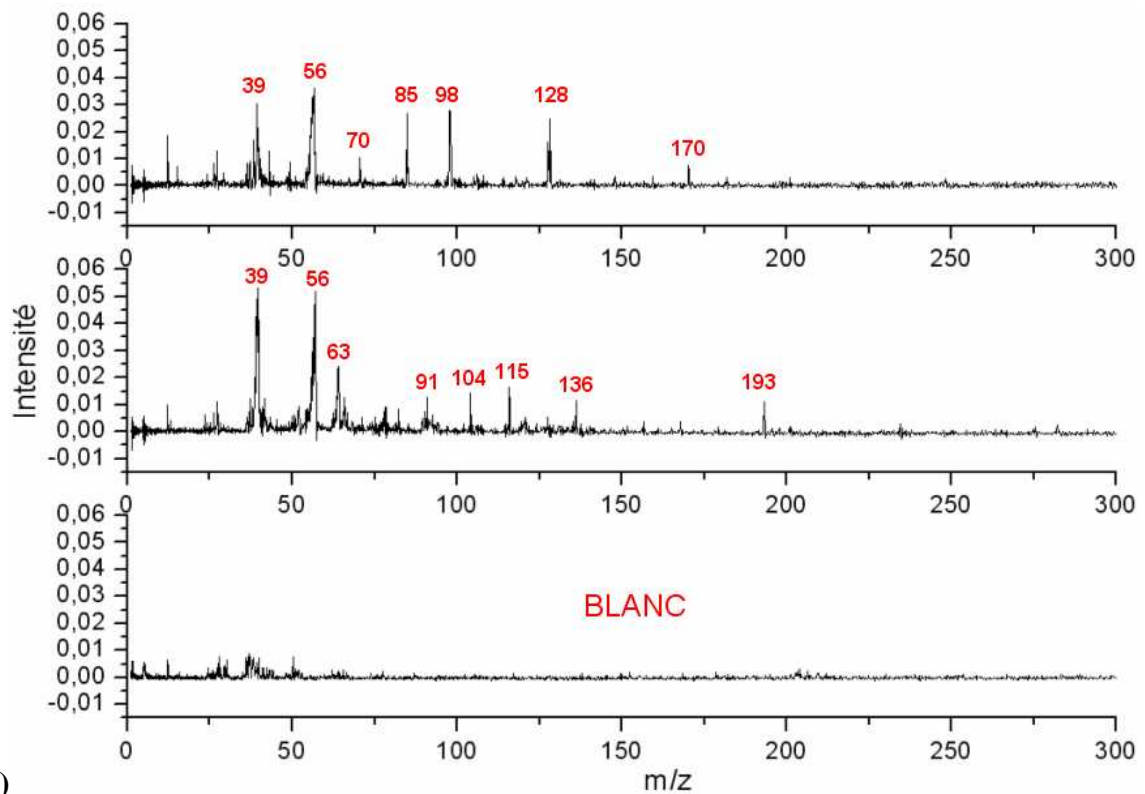
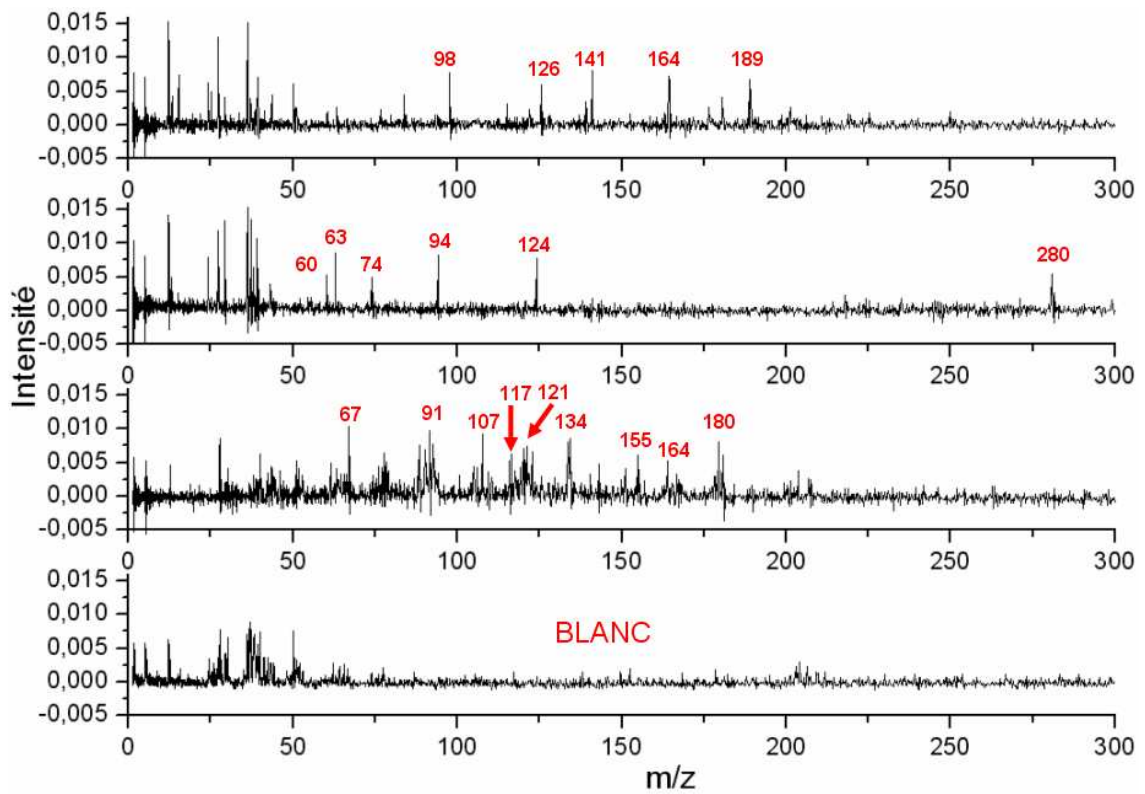


Figure III.95 : Trois groupes de spectres de masse obtenus lors de l'analyse d'AOSA individuels, (A) Groupe 1 : Intense fragmentation entre $m/z=40$ et $m/z=65$, (B) Groupe 2 : Fragmentation moins intense pour $m/z < 65$, (C) Groupe 3 : Fragmentation assez faible pour $30 < m/z \leq 280$.

Le troisième groupe, quand à lui, présente des spectres de masse ayant une intensité ionique du même ordre de grandeur que le deuxième groupe. Son taux d'analyse est inférieur à 1 % et les fragments observés sont plus nombreux et se situent à des masses plus élevées ($30 < m/z \leq 280$).

Pour ces deux derniers groupes, les fragments possèdent des masses respectives $m/z = 39, 56, 60, 63, 67, 70, 74, 85, 91, 94, 98, 104, 107, 115, 117, 121, 124, 126, 128, 134, 136, 141, 155, 164, 170, 180, 189, 193$ et 280. L'identification des fragments présentés n'est pas simple et les études d'ionisation dissociatives de composés gazeux par rayonnement synchrotron, dont un extrait est présenté en partie II, peuvent contribuer à une simplification d'identification des fragments. Il est important de noter que la plupart des spectres de masse obtenus ne sont pas similaires et laissent apparaître de nombreux différents fragments.

Il apparaît que les fragments ayant des masses $m/z = 39, 74, 104, 107, 115, 134$ correspondent à des fragments observés sur les spectres de masse à 15 eV du phthaldialdéhyde, de l'acide phtalique et de l'indène en phase gazeuse. Ces quatre derniers fragments sont alors susceptibles de correspondre respectivement à $C_7H_4O^+$, $C_6H_3O_2^+$, $C_9H_7^+$, $C_8H_6O_2^+$ sachant que ce dernier fragment correspond à l'ion parent du phthaldialdéhyde. L'analyse off-line par GC/MS couplée à une extraction supercritique des composés particuliers prélevés sur filtre (SFE-GC/MS) d'AOS produit par ozonolyse de l'indène en chambre de simulation a également permis d'observer ce composés (Chiappini, 2006a). Les fragments $m/z = 63$ et $m/z = 115$ ($C_9H_7^+$) ont été observés sur le spectre de masse à 15 eV de l'indène. Les autres fragments n'ont pas été observés lors des études en phase gazeuse précédemment décrites. Cependant, l'ion $m/z = 91$ est susceptible de correspondre soit à l'ion benzyl ($C_6H_5CH_2^+$) soit à l'ion tropylium ($C_7H_7^+$).

Ainsi, ces expériences ont montré qu'il est possible de classer les différents types de spectres de masse obtenus. Cette classification et par conséquent la diversité des fragments observés peut être expliquée par le fait que la composition chimique, la taille et par conséquent la quantité de matière analysée d'une particule à une autre est susceptible d'être différente.

Outre les études de faisabilité concernant l'analyse de particules de DOP, l'étude de l'ozonolyse de l'indène en chambre de simulation atmosphérique a démontré la capacité de l'instrument SPLAM à analyser, en temps réel, des particules individuelles et en l'occurrence des aérosols organiques secondaires anthropiques. Ces premiers résultats en mode LDI, difficilement exploitables, apparaissent cependant prometteur vis-à-vis de cet objectif scientifique.

Mais afin d'atteindre cet objectif, de nouveaux développements doivent être menés à court terme. Ces derniers concernent le développement d'une carte de synchronisation permettant d'acquérir les signaux de détection optique et les spectres de masse afin de lier la composition chimique d'une particule à sa taille. De plus, un effort de programmation devra nécessairement être fourni afin d'accéder à une exploitation plus rapide et plus complète du très grand nombre de données obtenues lors de ce type d'expériences (spectre de masse et données de détection optique). En considération du but final de l'instrument SPLAM, la mise en place du mode L2DI devra également être effectuée afin de s'affranchir de la forte fragmentation induite par le processus LDI.

A la vue des résultats obtenus en mode LDI, une question peut alors être posée : comment se situe l'instrument SPLAM vis-à-vis des autres SMA et des techniques d'analyses off-line utilisées en terme d'analyse chimique ? En d'autres termes où se situe l'instrument SPLAM sur la figure II.24 présentée en partie II ?

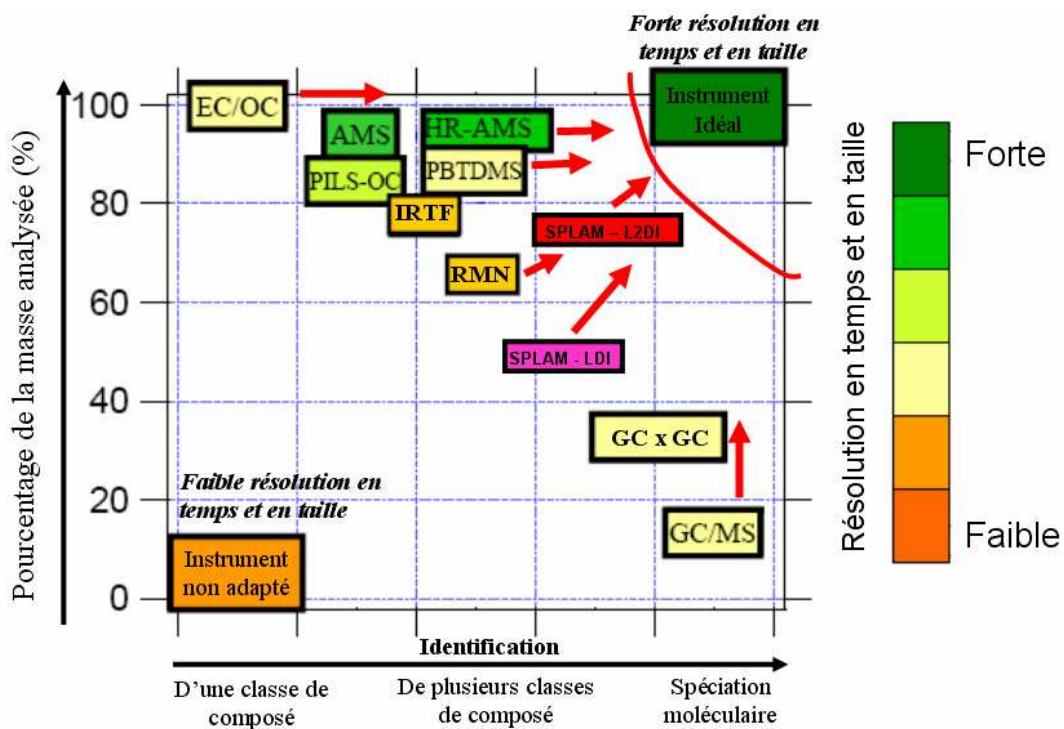


Figure III.96 : Intérêt des méthodes de mesure de la composition chimique de l'aérosol : Situation de l'instrument SPLAM en mode LDI vis-à-vis des autres SMA et des techniques d'analyses off-line utilisées (d'après Jimenez, 2004).

Dans le cas de l'étude précédente d'AOS individuels en mode LDI, l'identification de l'origine des fragments observés est difficile voir parfois impossible en raison de la présence de nombreux composés et de leur forte fragmentation. Il est donc difficile d'identifier des

composés chimiques spécifiques sans informations complémentaires obtenues, par exemple, par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (Fig.III.96).

Etant donné que ces techniques chromatographiques sont limitées à une fraction de la masse analysée, l'instrument SPLAM en mode LDI le sera également (Fig.III.96, *SPLAM-LDI* sur fond violet).

Seul le mode L2DI permettra à l'instrument SPLAM d'accéder et de suivre en temps réel la masse moléculaire des composés analysés en phase particulaire. En effet, ce mode permettra, idéalement, l'identification des composés chimiques sans analyses complémentaires et sera susceptible d'accéder à un pourcentage de masse analysée plus élevé. Cependant, ce pourcentage sera dépendant du recouvrement entre le nuage moléculaire vaporisé et le faisceau laser d'ionisation (Fig.III.96, *SPLAM-L2DI* sur fond rouge).

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

La fraction organique représente une importante fraction de l'aérosol atmosphérique. Les fortes incertitudes sur les impacts climatiques et sanitaires liés à cette fraction sont dues entre autres à la connaissance lacunaire de sa composition chimique. En effet, les méthodes d'analyses dites *off-line* ne permettent d'accéder qu'à l'identification moléculaire d'une fraction de la masse de la MOP. Et les méthodes d'analyse globales ne permettent d'accéder qu'à une vision trop simplifiée de la fraction organique. Ces connaissances lacunaires concernent tout particulièrement les processus de formation et de vieillissement des aérosols organiques secondaires aussi bien en atmosphère simulée que sur le terrain. C'est pourquoi, l'ensemble de ces processus est une des préoccupations importantes de la communauté scientifique. De nouvelles approches analytiques sont alors nécessaires afin d'accéder à de nouvelles informations caractéristiques des précurseurs et des composants de l'AOS dans le but d'alimenter les modèles et d'accéder, par conséquent, à une meilleure compréhension de leurs impacts.

Le but de ce travail de thèse était de développer, de calibrer et de caractériser un instrument basé sur un principe d'analyse en temps réel de la taille et de la composition chimique de particules individuelles : l'instrument SPLAM (Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometry). Cet appareil est constitué de quatre parties.

Le système d'introduction, qui constitue la première partie de SPLAM, est constitué par des lentilles aérodynamiques (ALS). Le choix de ce système a été effectué en considération de la très faible divergence du faisceau de particules produit, de la large transmission en gamme de taille d'un tel système en comparaison avec les capillaires ou les buses simples, et de sa capacité à accélérer une particule de diamètre donné à une vitesse donnée. Un modèle, ayant permis de déterminer théoriquement les dimensions optimales de ce système afin de procéder à son usinage, a permis d'estimer théoriquement ses performances. Les lentilles aérodynamiques intégrées à l'instrument SPLAM ont alors la capacité de produire un faisceau de particules ayant un diamètre inférieur au millimètre. Ce système transmet théoriquement les particules ayant des diamètres aérodynamiques de 200 nm à 4 μm avec une efficacité proche de 100 % et accélère théoriquement les particules sub-micrométriques ($100 \text{ nm} < d_{\text{aév}} < 850 \text{ nm}$) dans une gamme allant de 140 à 70 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La chambre de détection optique constitue la deuxième partie de l'instrument. Le choix de sa configuration a porté sur l'intégration de deux laser diodes à 403 nm permettant ainsi d'accéder précisément aux diamètres aérodynamiques de particules lors du prélèvement d'un aérosol polydispersé. L'exploitation du temps de parcours t_{opt} des particules entre les deux laser de détection a permis de tracer les courbes de calibration reliant ce temps au diamètre aérodynamique d_{aev} des particules. Il a été noté qu'une variation du débit volumique au sein des lentilles aérodynamiques implique une variation des vitesses des particules et par conséquent une variabilité notable du temps t_{opt} . Une vérification régulière de ce débit s'impose lors de chaque étude avec l'instrument SPLAM.

L'exploitation de l'intensité des signaux de lumière diffusée par les particules lors de leurs passages au sein des deux laser de détection a permis d'observer une augmentation moyenne de ces signaux en fonction du diamètre des particules. Cependant, la forte variabilité de ces signaux ne permet pas la détermination précise du diamètre optique d'une particule à partir de l'exploitation d'un signal d'intensité de lumière diffusée donné.

Ces signaux nous ont permis d'estimer une limite de détection (LD) optique comprise entre 110 et 120 nm ce qui reste très satisfaisante à la vue des résultats présentés dans la littérature. Les efficacités de détection à chaque laser ont été déterminées expérimentalement et se situent entre 0,1 % et 90 % pour des particules ayant des diamètres de 100 et 350 nm respectivement. Ces résultats apparaissent également très satisfaisant à l'égard de ceux présentés dans la littérature. L'efficacité de détection pour la LD déterminée se situe entre 1 et 5 %.

Ainsi, le couplage entre l'ALS et cette détection optique nous a permis de prélever et de détecter des AOS générés en chambre de simulation pour une gamme de diamètre variant de 170 à 900 nm.

L'étape de vaporisation/ionisation constitue la troisième partie de l'instrument. Deux modes ont été développés de manière à donner une versatilité à l'instrument SPLAM. Dans le premier cas, un thermodésorbiteur en cuivre a été développé dans le but de prévaporiser les particules avant leur ionisation réalisée par un laser excimère. Le choix d'intégration de ce système de thermodésorption à l'instrument SPLAM a été effectué en considération de plusieurs critères. Ces derniers correspondent (1)- à la possibilité d'obtenir des spectres de masse moyennés sur plusieurs particules afin d'améliorer les limites de détection du spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS), (2)- à la possibilité d'accéder à la composition chimique des plus fines particules transmises par l'ALS mais non détectées

optiquement, (3)- et à l'absence de synchronisation avec la détection optique et par conséquent à sa simplicité.

Dans le deuxième cas, un laser excimère a été intégré à l'instrument. Le choix de ce laser a principalement porté sur son court délai de déclenchement externe lors de sa synchronisation avec la détection optique. L'optimisation de son réglage au sein de la source d'ions du spectromètre de masse a permis d'accéder à la densité de puissance nécessaire à la vaporisation et à l'ionisation simultanée d'une particule, soit environ 1.10^7 W.cm^{-2} , ainsi qu'à la meilleure résolution du spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse à temps de vol linéaire (TOF-MS) représente la quatrième et dernière partie de l'instrument SPLAM. Il fonctionne selon les conditions dites de Wiley et McLaren et l'extraction des ions par des impulsions retardées de tension a été développée dans le but d'améliorer encore sa résolution. Le TOF-MS linéaire de l'instrument SPLAM possède actuellement une résolution égale à 200.

Des études menées en phase gazeuse ont permis de vérifier la sélectivité de l'ionisation REMPI à 248 nm de composés aromatiques et d'accéder à sa limite de détection (LD) en terme de nombre de molécules détectables dans le volume d'ionisation. A la vue de la LD calculée, le TOF-MS de SPLAM devrait être capable de fournir un spectre de masse d'une particule de quelques centaines de nanomètres de diamètre et devrait permettre d'y identifier des composés majoritaires. Cependant, ces limites de détection obtenues en phase gazeuse sont à appliquer uniquement dans le cas de la vaporisation découplée de l'ionisation d'une particule.

L'intégration d'un réflectron, au TOF-MS linéaire de SPLAM, pourrait être une perspective de développement dans le but d'améliorer la résolution en masse du TOF-MS.

A l'issue du couplage de ces quatre parties, **les tests de validation de l'instrument SPLAM** ont été effectuée selon deux modes de fonctionnement lors de l'analyse de la composition chimique en temps réel d'aérosols « de synthèse » et d'un aérosol organique secondaire généré en chambre de simulation atmosphérique.

1 - Un de ces modes correspond au **mode de thermodésorption**. Malgré l'ensemble des configurations et des réglages adoptés, la faisabilité de ce mode n'a pas pu être établie et des questions restent encore sans réponse. Cependant, l'absence de signal en masse est probablement dû aux rebonds des particules sur le thermodésorbiteur ne leur permettant pas

d'être prévaporisée avant l'ionisation du nuage moléculaire et limitant, par conséquent, le recouvrement spatio-temporel entre le faisceau laser et le nuage de molécules vaporisés.

Une des perspectives de développement de l'instrument SPLAM, concernant ce mode, correspond à l'usinage d'un thermodésorbiteur limitant ces effets de rebonds. Les paramètres à prendre en compte sont alors sa forme d'impaction et le matériau utilisé. La forme de la surface d'impaction devra être spécifiquement étudiée afin d'y maximiser le nombre de rebonds d'une particule donnée et par conséquent d'y augmenter son temps de résidence favorisant alors sa vaporisation. Le choix du matériau devra également être choisi spécifiquement. L'utilisation de tungstène poreux, à l'instar du SMA Aerodyne, peut éventuellement permettre de limiter les rebonds en piégeant les particules au sein des pores de tailles précisément déterminés.

Une autre perspective de développement concernant ce mode correspond à la technique d'ionisation utilisée. En effet, la majorité des SMA basé sur le mode de thermodésorption utilise une technique d'ionisation continue à l'instar de l'impact électronique. Dans le but de limiter la forte fragmentation induite par ce type de technique, l'ionisation VUV continue peut être envisagée par l'utilisation de lampes VUV commercialement disponibles. Ces lampes ont par ailleurs la possibilité de fonctionner par impulsion dans le cadre d'une étude de particules individuelles. Les principaux buts de ce type d'ionisation sont d'accéder à l'ionisation à un photon (SPI) de composés organiques aromatiques ou non tout en limitant leur fragmentation. De plus, la linéarité de réponse dans le cas du SPI permet de réaliser des études quantitatives. Cette ionisation continue permettrait de s'affranchir d'éventuels problèmes de recouvrement temporel entre le nuage moléculaire formé et le volume d'ionisation susceptibles d'avoir lieu lors de l'utilisation de techniques d'ionisation impulsionnelles.

2 - Le deuxième mode correspond au **mode de vaporisation/ionisation simultanée ou mode LDI**. Pour ce mode, la synchronisation entre l'impulsion laser d'ionisation et la détection optique d'une particule a été réalisée. Ceci a permis l'accès à l'analyse chimique de particules individuelles d'AOS anthropiques produits en chambre de simulation par ozonolyse de l'indène mais sans aucun lien avec les diamètres aérodynamiques des particules analysées.

Ainsi une des premières perspectives de développement pour ce mode de fonctionnement de l'instrument SPLAM concerne l'acquisition simultanée en temps réel des signaux de la détection optique et des spectres de masse associés par une même carte électronique. Le but de ce développement est de corréler la composition chimique et la taille d'une particule.

Cette étude d'AOSA individuels en mode LDI a permis d'obtenir trois types de spectres de masse présentant une forte fragmentation. L'identification des fragments majoritaires n'a pas permis d'accéder à une spéciation moléculaire complète. Ainsi, les informations principales qui pourraient être obtenues dans le cadre du mode de fonctionnement LDI concernent le suivi en temps réel de la masse moléculaire de fragments de composés chimiques constituant la particule. Cette approche se veut alors complémentaire aux études de spéciation chimique obtenues lors de l'utilisation de techniques chromatographiques.

Concernant les perspectives de développement de ces analyses de particules individuelles, l'intégration d'un laser infra rouge est prévue afin de vaporiser et d'ioniser une particule en deux étapes. Ce mode de fonctionnement, appelé mode L2DI, permettrait alors de limiter la fragmentation lors du processus d'ionisation et d'accéder ainsi plus aisément à la masse moléculaire des composés constituant la particule considérée.

En considération de ces perspectives et des développements effectués au cours de ces travaux de thèse, l'instrument SPLAM se veut être une technique d'analyse versatile de la phase particulaire atmosphérique. La richesse des informations obtenues pour un même système chimique selon les différents modes d'utilisation permettront certainement d'apporter une contribution essentielle à une meilleure connaissance de la composition chimique de l'AOS afin de mieux comprendre les phénomènes de formation et de vieillissement de l'aérosol organique secondaire et par conséquent de mieux comprendre les impacts liés à ces particules.

Références

- Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchette R.J., Knutsen, S.F., Lawrence Beeson, W., Yang, J.X., Long-Term Inhalable Particles and Other Air Pollutants Related to Mortality in Nonsmokers, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 159: 373, 1999.**
- Abbatt, J.P.D., Benz, S., Cziczo, D.J., Kanji, Z., Lohmann, U., Möhler, O., Solid Ammonium Sulfate Aerosols as Ice Nuclei: A Pathway for Cirrus Cloud Formation, *Science* 313: 1770, 2006.**
- Akerman, M.A., Chan, W.C.W., Laakkonen, P., Bhatia, S.N., Ruoslahti, E., Nanocrystal targeting in vivo. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99:12617, 2002.**
- Albrecht, B.A., Cloud microphysics and fractional cloudiness, *Science* 245:1227, 1989.**
- Alfarra, M.R., Coe, H., Allan, J.D., Bower, K.N., Boudries, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Garforth, A.A., Li, S.-M., Worsnop, D.R., Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers, *Atmos. Environ.* 38:5745, 2004.**
- Alfarra, M. R., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A.A., Dommen, J., Prévôt, A.S.H., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Coe, H., A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6:7747, 2006.**
- Allan J. D., Alfarra, M.R., Bower, K.N., Williams, P.I., Gallagher, M.W., Jimenez, J.L., McDonald, A.G., Nemitz, E., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Coe, H., Worsnop, D.R., Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities, *J. Geophys. Res.* 108:(D3) 4091, doi:10.1029/2002JD002359, 2003.**
- Allan, J. D., Alfarra, M.R., Bower, K.N., Coe, H., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Aalto, P.P., Kulmala, M., Hyötyläinen, T., Cavalli, F., Laaksonen, A., Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 6:315, 2006.**
- Allen, J., Gould, R.K., Mass-Spectrometric Analyser for Individual Aerosol-Particles, *Rev. Sci. Instr.* 52(6): 804, 1981.**
- Allen, J.O., Fergenson, D.P., Gard, E.E., Hughes, L.S., Morriscal, B.D., Kleeman, M.J., Gross, D.S., Gälli, M.E., Prather, K.A., Cass, G.R., Particle Detection Efficiencies of Aerosol Time of Flight Mass Spectrometers under Ambient Sampling Conditions, *Environ. Sci. Technol.* 34: 211, DOI: 10.1021/es9904179, 2000.**
- Altieri, K.E., Carlton, A.G., Lim, H.-J., Turpin, B.J., Seitzinger, S.P., Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products, *Environ. Sci. Technol.* 40:4956, 2006.**
- Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Mailhot, G., Laj, P., Delort, A.-M., An important oceanic source of microorganisms for cloud water at the Puy de Dôme (France), *Atmos. Environ.* 41:8253, 2007.**
- Andrea, M.O., Crutzen, P.J., Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276:1052, 1997.**
- Andrea M.O., The dark side of aerosol, *Nature* 409:671, 2001.**
- Angove, D.E., Fookes, C.J.R., Hynes, R.G., Walters, C.K., Azzi, M., The characterisation of secondary organic aerosol formed during the photodecomposition of 1,3-butadiene in air containing nitric oxide, *Atmos. Environ.* 40:4597, 2006.**
- Arey, J., Aschmann, S.M., Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₅-C₈ n-Alkanes, *J. Phys. Chem. A.* 105:1020, DOI: 10.1021/jp003292z, 2001.**
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., OH radical production from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes under atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.* 27:1357, 1993.**
- Atkinson, R., Arey, J., Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds, *Accounts of Chemical Res.* 31:574, DOI: 10.1021/ar970143z, 1998.**
- Atkinson, R., Arey, J., Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.* 103:4605, 2003.**
- Ausset, P., Del Monte, M., Lefèvre, R.A., Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash, *Atmos. Environ.* 33:1525, 1999.**
- Baer, T., Mayer, P., Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Quasiequilibrium theory calculations in mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 8:103, 1997.**
- Bahreini, R., Jimenez, J.L., Wang, J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Aircraft-based aerosol size and composition measurements during ACE-Asia using an Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.* 108(D23):8645, DOI:10.1029/2002JD003226, 2003.**
- Bahreini, R., Keywood, M.D., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Gao, S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and m-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Environ. Sci. Technol.* 39:5674, DOI: 10.1021/es048061a, 2005.**
- Barsanti, K.C., Pankow, J.F., Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions—Part 1: aldehydes and ketones, *Atmos. Environ.* 38: 4371, 2004.**

- Baron, A., Willeke, K.**, Aerosol measurement: Principles, Techniques, and Applications, Second edition, 13:365-385, Wiley-InterScience, Inc., **2001**.
- Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Löflund, M., Giebl, H., Hitzenberger, R., Zibuschka, F., Puxbaum, H.**, The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols, *Atmos. Res.* 64:109, **2002**.
- Beddows, D.C.S., Donovan, R.J., Harrison, R.M., Heal, M.R., Kinnersley, R.P., King, M.D., Nicholson, D.H., Thompson, K.C.**, Correlations in the chemical composition of rural background atmospheric aerosol in the UK determined in real time using time-of-flight mass spectrometry, *J. Environ. Monit.* 6:124, **2004**.
- Bente, M., Adam, T., Ferge, T., Gallavardin, S., Sklorz, M., Streibel, T., Zimmermann, R.**, An on-line aerosol laser mass spectrometer with three, easily interchangeable laser based ionisation methods for characterisation of inorganic and aromatic compounds on particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:86, **2006**.
- Birch, M.E., Cary, R.A.**, Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. and Technol.* 25:221, **1996**.
- Blando, J.D., Porcja, R.J., Li, T.-H., Bowman, D., Lioy, P.J., Turpin, B.J.**, Secondary Formation and the Smoky Mountain Organic Aerosol: An Examination of Aerosol Polarity and Functional Group Composition During SEAVS, *Environ. Sci. Technol.* 32:604, DOI: 10.1021/es970405s, **1998**.
- Bleakney, W.**, A New Method of Positive Ray Analysis and Its Application to the Measurement of Ionization Potentials in Mercury Vapor, *Phys. Rev.* 34:157, **1929**.
- Boesl U., Weinkauff, R., Schlag, E.W.**, Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments, *Int J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 112:121, **1992**.
- Boesl, U., Weinkauff, R., Weickhardt, C., Schlag, E.W.**, Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 131:87, **1994**.
- Bond, T.C., Streets, D.G., Yarber, K.F., Nelson, S.M., Woo, J.-H., Klimont, Z.**, A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.* 109, D14203, DOI:10.1029/2003JD003697, **2004**.
- Bond, T. C., Habib, G., Bergstrom, R.W.**, Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state, *J. Geophys. Res.* 111, D20211, DOI:10.1029/2006JD007315, **2006**.
- Bondarenko, I., Treiger, B., Van Grieken, R., Van Espen, P.**, IDAS: a Windows based software package for cluster analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 51: 441, **1996**.
- Bonn, B., Moorgat, G.K.**, New particle formation during α and β -pinene oxidation by O_3 , OH and NO_3 , and the influence of water vapour: particle size distribution studies, *Atmos. Chem. Phys.* 2:183, **2002**.
- Brauer, M., Avila-Casado, C., Fortoul, T.I., Vedal, S., Stevens, B., Churg, A.**, Air pollution and retained particles in the lung, *Environ Health Perspect.* 109:1039, **2001**.
- Brunekreef, B., Holgate, S.T.**, Air pollution and health, *The Lancet* 360:1233, **2002**.
- Bruynseels, F., Storms, H., Van Grieken, R., Van der Auwera, L.**, Characterization of North Sea aerosols by individual particle analyses, *Atmos. Environ.* 22:2593, **1988a**.
- Bruynseels, F., Otten, Ph., van Grieken, R.**, Inorganic nitrogen speciation in single micrometer-size particles by laser microprobe mass analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 3:237, DOI:10.1039/JA9880300237, **1988b**.
- Burkhardt, J., Koch, K., Kaiser, H.**, Deliquescence of Deposited Atmospheric Particles on Leaf Surfaces, *Water, Air, & Soil Pollution : Focus* 1:313, **2001**.
- Buzorius, G., Zelenyuk, A., Brechtel, F., Imre, D.**, Simultaneous determination of individual ambient particle size, hygroscopicity and composition, *Geophys. Res. Lett.* 29:1974, DOI:10.1029/2001GL014221, **2002**.
- Cabalo, J., Zelenyuk, A., Baer, T., Miller, R.E.**, Two-color laser induced evaporation dynamics of liquid aerosols probed by Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.*, 33:3, **2000**.
- Cadle, S.H., Mulawa, P.A.**, Low molecular weight aliphatic amines in exhaust from catalyst equipped cars, *Environ. Sci. Technol.*, 14:718, **1980**.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G.**, The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press, New York, 556pp., **2002**.
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Ghertner D.A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J.L., Silva, P.J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K.L., Kolb, C.E., Worsnop, D.R.**, Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles, *Aerosol Sci. and Technol.* 38 :555, DOI: 10.1080/02786820490465504, **2004**.
- Capes, G., Johnson, B.T., McFiggans, G., Williams, P.I., Haywood, J.M., Coe, H.**, Aging of biomass burning aerosols over West Africa: Aircraft measurements of chemical composition, microphysical properties and emission ratios, *J. Geophys. Res.*, 113, D00C15, DOI:10.1029/2008JD009845, **2008**.
- Carranza, J.E., Fisher, B.T., Yoder, G.D., Hahn, D.W.**, On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 :851, **2001**.

- Carson, P.G., Neubauer, K.R., Johnston, M.V., Wexler, A.S.,** On-line chemical analysis of aerosols by rapid single particle mass spectrometry, *J. Aerosol Sci.* 26:535, **1995**.
- Carson, P.G., Johnston, M.V., Wexler, A.S.,** Real-time monitoring of the surface and total composition of aerosol particles, *Aerosol Sci. and Technol.* 26:291, **1997a**.
- Carson P.G., Johnston M.V., Wewler A.S.,** Laser desorption/ionization of ultrafine aerosol particles. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 11:993, **1997b**.
- Casale, M.T., Richman, A.R., Elrod, M.J., Garland, R.M., Beaver, M.R., Tolbert, M.A.,** Kinetics of acid-catalyzed aldol condensation reactions of aliphatic aldehydes. *Atmos. Environ.* 41:6212, **2007**.
- Chamailard K., Kleefeld, C., Jennings, S.G., Ceburnis, D., O'Dowd, C.D.,** Light scattering properties of sea-salt aerosol particles inferred from modeling studies and ground-based measurements, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 101:498, **2006**.
- Chattopadhyay, S., Tobias, H.J., Ziemann, P.J.,** A Method for Measuring Vapor Pressures of Low-Volatility Organic Aerosol Compounds Using a Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 73:3797, **2001**.
- Chiappini, L.,** Développement d'une technique d'analyse pour l'étude de la composition chimique et des voies de formation de l'aérosol organique secondaire en atmosphère simulée, *Thèse*, **2006a**.
- Chiappini, L., Perraudin, E., Durand-Jolibois, R., Doussin, J.-F.,** Development of a supercritical fluid extraction–gas chromatography–mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments, *Anal. Bioanal. Chem.* 386:1749, **2006b**.
- Chou, C.C.-K., Huang, S.-H., Chen, T.-K., Lin, C.-Y., Wang, L.-C.,** Size-segregated characterization of atmospheric aerosols in Taipei during Asian outflow episodes, *Atmos. Res.* 75:89, **2005**.
- Chung, S.H., Seinfeld, J.H.,** Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.* 107 (D19):4407, DOI:10.1029/2001JD001397, **2002**.
- Churg, A., Brauer, M., del Carmen Avilla-Casado, M., Fortoul, T.I., Wright, J.L.,** Chronic exposure to high levels of particulate air pollution and small airway remodelling, *Environ. Health Perspect.* 111:714, **2003**.
- Chupka, W.A.,** Effect of Unimolecular Decay Kinetics on the Interpretation of Appearance Potentials, *J. Chem. Phys.* 30:191, **1959**.
- Chýlek, P., Videen, G., Ngo, D., Pinnick, R., Klett, J.,** Effect of black carbon on the optical properties and climate forcing of sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, 100(D8):16325, **1995**.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W.,** Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science* 303: 1173, DOI:10.1126/science.1092805, **2004a**.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W.,** Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.* 38:4093, **2004b**.
- Clements, A.L., Seinfeld, J.H.,** Detection and quantification of 2-methyltetrols in ambient aerosol in the southeastern United States, *Atmos. Environ.* 41:1825, **2007**.
- Cody, R.B., Laramée, J.A., Durst, H.D.,** Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air Under Ambient Conditions, *Anal. Chem.* 77:2297, **2005**.
- Coe, H., Allan, J.,** Mass spectrometric methods for aerosol composition measurement, *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*, Blackwell Publishing Ltd, 265-310, **2006**.
- Cotter, R.J., Tabet, J.C.,** Laser desorption mass spectrometry: Mechanisms and applications, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53:151, **1983**.
- Cotter, R.J.,** Time-of-flight mass spectrometry for the structural analysis of biological molecules, *Anal. Chem.* 64:1027A, **1992**.
- Cross, E.S., Onasch, T.B., Canagaratna, M., Jayne, J.T., Kimmel, J., Yu, X.-Y., Alexander, M.L., Worsnop, D.R., Davidovits, P.,** Single particle characterization using a light scattering module coupled to a time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:21313, **2008a**.
- Cross, E.S., Kimmel, J., Onasch, T.B., Yu, X.-Y., Alexander, M.L., Worsnop, D.R., Davidovits, P.,** Single particle characterization using a light scattering module coupled to an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, http://mce2.org/milagromex/abstracts/Cross%20E%20_Light%20Scat_.pdf, **2008b**.
- Cruz, C.N., Pandis, S.N.,** A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.* 31:2205, **1997**.
- Czerwieniec, G.A., Russell, D.H., Lebrilla, C.B., Coffee, K.R., Riot, V., Steele, P.T., Frank, M., Gard, E.E.,** Improved Sensitivity and Mass Range in Time-of-Flight Bioaerosol Mass Spectrometry Using an Electrostatic Ion Guide, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 16:1866, **2005a**.
- Czerwieniec, G.A., Russell, S.C., Tobias, H.J., Pitesky, M.E., Fergenson, D.P., Steele, P.T., Srivastava, A., Horn, J.M., Frank, M., Gard, E.E. and Lebrilla, C.B.,** Stable Isotope Labeling of Entire *Bacillus atrophaeus* Spores and Vegetative Cells Using Bioaerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 77:1081, **2005b**.

- Cziczo**, D.J., DeMott, P.J., Brock, C., Hudson, P.K., Jesse, B., Kreidenweis, S.M., Prenni, A.J., Schreiner, J., Thomson, D.S., Murphy, D.M., A Method for Single Particle Mass Spectrometry of Ice Nuclei, *Aerosol Sci. and Technol.* 37:460, **2003**.
- Cziczo**, D.J., Thomson, D.S., Thompson, T.L., DeMott, P.J., Murphy, D.M., Particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) studies of ice nuclei and other low number density particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:21, **2006**.
- Czochke**, N.M., Jang, M., Kamens, R.M., Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth, *Atmos. Environ.* 37:4287, **2003**.
- Dahneke**, B., Padliya, D., Nozzle-inled design for aerosol beam instruments, *Rarefied Gas Dynamics* 51 Part II:1163, **1977**.
- Dall'Osto**, M., Beddows, D.C.S., Kinnersley, R.P., Harrison, R.M., Donovan, R.J., Heal, M.R., Characterization of individual airborne particles by using aerosol time-of-flight mass spectrometry at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.* 109(D21302), DOI:10.1029/2004JD004747, **2004**.
- Dall'Osto**, M., Harrison, R.M., Charpantidou, E., Loupa, G., Rapsomanikis, S., Characterization of Environmental Tobacco Smoke (ETS) Particles By Using Real-Time Mass Spectrometry., *24th Annual AAAR Conference*, Austin, TX, 12 (1PB2), **2005**.
- Dall'Osto**, M., Harrison, R.M., Chemical characterization of single airborne particles in Athens (Greece) by ATOFMS, *Atmos. Environ.* 40:7614, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.053, **2006**.
- Dalton**, C.N., Jaoui, M., Kamens, R.M., Glish, G.L., Continuous Real-Time Analysis of Products from the Reaction of Some Monoterpenes with Ozone Using Atmospheric Sampling Glow Discharge Ionization Coupled to a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 77:3156, **2005**.
- Davis**, W.D., Surface Ionization Mass Spectroscopy of Airborne Particulates, *Journal of Vacuum Science and Technology* 10:278, **1973**.
- Davis**, W.D., Continuous mass spectrometric analysis of particulates by use of surface ionization, *Environ. Sci. Technol.* 11:587, **1977a**.
- Davis**, W.D., Continuous mass spectrometric of concentration of particulate impurities in air by use of surface ionization, *Environ. Sci. Technol.* 11:593, **1977b**.
- DeCarlo**, P.F., Slowik, J.G., Worsnop, D.R., Davidovits, P., Jimenez, J.L., Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Sci. and Technol.* 38:1185, **2004**.
- DeCarlo**, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., A Field-Deployable High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 78:8281, **2006**.
- DeCarlo**, P.F., Dunlea, E.J., Kimmel, J.R., Aiken, A.C., Sueper, D., Crouse, J., Wennberg, P.O., Emmons, L., Shinzuka, Y., Clarke, A., Zhou, J., Tomlinson, J., Collins, D.R., Knapp, D., Weinheimer, A.J., Montzka, D.D., Campos, T., Jimenez, J.L., Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.* 8:4027, **2008**.
- Decesari**, S., Facchini, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.* 105(D1):1481, **2000**.
- Decesari**, S., Facchini, M., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A.R., Smith, D.M., Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot, *Atmos. Environ.* 35:1827, **2002**.
- Decesari** S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourichev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M.O., Tagliavini, E., Moretti, F., Artaxo, P., Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmos. Chem. Phys.* 6:375, **2006**.
- de Gouw**, J.A., Middlebrook, A.M., Warnecke, C., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Psenny, A.A.P., Keene, W.C., Marchewka, M., Bertman, S.B., Bates, T.S., The Budget of Organic Carbon in a 25 Polluted Atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, *J. Geophys. Res.* 110(D16305), DOI:10.1029/2004JD005623, **2005**.
- de Gouw** J.A., Brock, C.A., Atlas, E.L., Bates, T.S., Fehsenfeld, F.C., Goldan, P.D., Holloway, J.S., Kuster, W.C., Lerner, B.M., Matthew, B.M., Middlebrook, A.M., Onasch, T.B., Peltier, R.E., Quinn, P.K., Senff, C.J., Stohl, A., Sullivan, A.P., Trainer, M., Warnecke, C., Weber, R.J., Williams, E.J., Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer: 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes, *J. Geophys. Res.* 113(D08301), DOI:10.1029/2007JD009243, **2008**.
- Delmas**, R., Mégie, G., Puech, V.-H., Physique et chimie de l'atmosphère, Editions Belin, Collection Echelles, **2005**.
- Derwent**, R.G., Collins, W.J., Jenkin, M.E., Johnson, C.E., Stevenson, D.S., The Global Distribution of Secondary Particulate Matter in a 3-D Lagrangian Chemistry Transport Model, *J. Atmos. Chem.* 44:57, **2003**.
- Dockery**, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities, *New England Journal of Medicine* 329:1753, **1993**.

- Dommen, J.**, Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfara, M.R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A.S.H., Verheggen, B., Baltensperger, U., Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/Nox photooxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 33(13), L13805, doi:10.1029/2006GL026523, **2006**.
- Donaldson, K.**, Borm, P., ed. Particle Toxicology, CRC Press. 434 p, **2007**.
- Drewnick, F.**, Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R., A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) – Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Sci. and Technol.* 39:637, **2005**.
- Dron, J.**, Eyglunet, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Wortham, H., Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 605:61, **2007**.
- Dron, J.**, Abidi, E., El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Precursor ion scanning–mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter, *Analytica Chimica Acta* 618:184, **2008a**.
- Dron, J.**, Zheng, W., Marchand, N., Wortham, H., New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 43:1089, **2008b**.
- Duan, Y.**, Su, Y., Jin, Z., Abeln, S.P., A Field-Portable Plasma Source Monitor for Real-Time Air Particulate Monitoring, *Anal. Chem.* 72:1672,, DOI: 10.1021/ac991237k, **2000**.
- Dutcher, D.D.**, Park, K., McMurry, P.H., Zachariah, M.R., Gälli, M.E., Gross, D.S., Schmitt, A.M., Silverberg, A.M., Atmospheric Aerosol Composition as a Function of Hygroscopicity, Volatility And Density., *22nd Annual AAAR Conference*, Anaheim, CA, 258 (9PE6), **2003**.
- Eatough, D.J.**, Aghdaie, N., Cottam, M., Gammon, T., Hansen, L.D., Lewis, E.A., Farber, R.J., Loss of semi-volatile organic compounds from particles during sampling on filters, Transaction of visibility and fine particles, *Transactions, Visibility and Fine Particles*, C.V. Mathai, ed. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp. 146-156, **1990**.
- Ekström, S.**, Nozière, B., Hansson, H.-C., The Cloud Condensation Nuclei (CCN) properties of 2-methyltetrols and C3–C6 polyols from osmolality and surface tension measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:17237, **2008**.
- Ekström, S.**, Nozière, B., Hansson, H.-C., The Cloud Condensation Nuclei (CCN) properties of 2-methyltetrols and C3-C6 polyols from osmolality and surface tension measurements, *Atmos. Chem. Phys.* 9:973, **2009**.
- Elder, A.**, Oberdörster, G., Translocation and effect of ultrafine particles outside the lung, *Clin. Occup. Environ. Med.* 5:785, **2006**.
- Engelhart, G.J.**, Asa-Awuku, A., Nenes, A., Pandis, S.N., CCN activity and droplet growth kinetics of fresh and aged monoterpene secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.* 8:3937, **2008**.
- Enghoff, M.B.**, Svensmark, H., The role of atmospheric ions in aerosol nucleation – a review, *Atmos. Chem. Phys.* 8:4911, **2008**.
- Erdmann, N.**, Dell'Acqua, A., Cavalli, P., Grüning, C., Omenetto, N., Putaud, J.-P., Raes, F., Dingenen, R., Instrument Characterization and First Application of the Single Particle Analysis and Sizing System (SPASS) for Atmospheric Aerosols, *Aerosol Sci. and Technol.* 39:377, **2005**.
- Erupe, M.E.**, Price, D.J., Silva, P.J., Malloy, Q.G.J., Qi, L., Warren, B., Cocker III, D.R., Secondary organic aerosol formation from reaction of tertiary amines with nitrate radical, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:16585, **2008**.
- Facchini, M.C.**, Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.* 34:4853, **2000**.
- Fergenson, D.P.**, Pitesky, M.E., Tobias, H.J., Steele, P.T., Czerwieniec, G.A., Russell, D.H., Lebrilla, C.B., Horn, J.M., Coffee, K.R., Srivastava, A., Pillai, S.P., Shih, M.-T. P., Hall, H.L., Ramponi, A.J., Chang, J.T., Langlois, R.G., Estacio, P.L., Hadley, R.T., Frank, M., Gard, E.E., Reagentless Detection and Classification of Individual Bioaerosol Particles in Seconds, *Anal. Chem.*, 76:373, **2004**.
- Fernandez de la Mora, J.**, Riesco-Chueca, P., Aerodynamic Focusing of Particles in a Carrier Gas, *J. Fluid. Mech.* 195:1, **1988**.
- Forstner, H.J.L.**, Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition, *Environ. Sci. Technol.* 31:1345, DOI: 10.1021/es9605376, **1997**.
- Fraser, M.P.**, Yue, Z.W., Tropp, R.J., Kohl, S.D., Chow, J.C., Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX, *Atmos. Environ.* 36:5751, **2002**.
- Gaie-Levrel, F.**, Gutlé, C., Jochims, H.-W., Rühl, E., Schwell, M., Photoionization of Atmospheric Aerosol Constituents and Precursors in the 7–15 eV Energy Region: Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A* 112:5138, **2008**.
- Gallavardin, S.J.**, Froyd, K., Cziczo, D., Möhler, O., Lohman, U., Chemical analysis of mineral dusts by aerosol mass spectrometry, *Geophys. Res. Abst.* 8:03686, **2006**.

- Gallavardin, S.J.,** Froyd, K., Lohmann, U., Moehler, O., Murphy, D.M., Cziczo, D.J., Single Particle Laser Mass Spectrometry Applied to Differential Ice Nucleation Experiments at the AIDA Chamber, *Aerosol Sci. and Technol.* 42:773, **2008**.
- Gälli, M.,** Guazzoti, S.A., Prather, K.A., Improved lower particle size limit for aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.* 34:381, **2001**.
- Gao, S.,** Keywood, M., Ng, N.L., Surratt, J., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Lowmolecular- weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and apinene, *J. Phys. Chem. A* 108:10147, **2004a**.
- Gao, S.,** Ng, N.L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J.W., Yoo, K.Y., Beauchamp, J.L., Hodyss, R.P., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 38:6582, **2004b**.
- Gao, S.,** Zhang, Y., Li, Y., Meng, J., He, H., Shu, J., A comparison between the vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectra and the GC/MS total ion chromatograms of polycyclic aromatic hydrocarbons contained in coal soot and multi-component PAH particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 274:64, **2008**.
- Gard, E.,** Mayer, J.E., Morrical, B.D., Dienes, T., Ferguson D.P., Prather, K.A., Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS, *Anal. Chem.* 69:4083, **1997**.
- Gard E.,** Kleeman, M.J., Gross, D.S., Hughes, L.S., Allen, J.O., Morrical, B.D., Ferguson, D.P., Dienes, T., Gälli, M.E., Johnson, R.J., Cass, G.R., Prather, K.A., Direct Observation of Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere, *Science* 279:1184, **1998**.
- Garland, R.M.,** Elrod, M.J., Kincaid, K., Beaver, M.R., Jimenez, J.L., Tolbert, M.A., Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: identification of reaction products, *Atmos. Environ.* 40:6863, **2006**.
- Garnes, L.A.,** Allen, D.T., Size Distributions of Organonitrates in Ambient Aerosol Collected in Houston, Texas, *Aerosol Sci. and Technol.* 36:983, **2002**.
- Ge, Z.,** Wexler, A.S., Johnston, M.V., Multicomponent Aerosol Crystallization, *J. Colloid Int. Sci.*, 183:68, **1996**.
- Ge, Z.,** Wexler, A.S., Johnston, M.V., Laser desorption/ionisation of single ultrafine multicomponent aerosols, *Environ. Sci. Technol.* 32:3218, **1998**.
- Geron, C.,** Rasmussen, R., Arnts, R.R., Guenther, A., A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States, *Atmos. Environ.* 34:1761, **2000**.
- Gloaguen, E.,** Mysak, E.R., Leone, S.R., Ahmed, M., Wilson, K.R., Investigating the chemical composition of mixed organic-inorganic particles by “soft” vacuum ultraviolet photoionization : The reaction of ozone with anthracene on sodium chloride particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:74, **2006**.
- Godoi, R.H.M.,** Braga, D.M., Makarovska, Y., Alfoldy, B., Carvalho Filho, M.A.S., Van Grieken, R., Godoi, A.F.L., Inhale particulate matter from lime industries: Chemical composition and deposition in human respiratory tract, *Atmos. Environ.* 42:7027, **2008**.
- Gong, S.L.,** Barrie, L.A., Lazare, M., Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models, 2, Global sea-salt aerosol and its budgets, *J. Geophys. Res.* 107(D24):4779, DOI:10.1029/2001JD002004, **2002**.
- Grieshop, A.P.,** Donahue, N.M., Robinson, A.L., Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires – Part 2: Analysis of aerosol mass spectrometer Data, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:17095, **2008**.
- Griffin, R.,** Cocker III, D., Seinfeld, J.H., Dabdub, D., Estimate of Global Atmospheric Organic Aerosol from Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.* 26:2721, **1999a**.
- Griffin, R.,** Cocker III, D., Flagan, R., Seinfeld, J.H., Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.* 104(D3):3555, **1999b**.
- Grob, R.L.,** Modern Practice of Gas Chromatography, 3rd Ed. New York : John Wiley and Sons, **1995**.
- Gross, D.S.,** Gälli, M.E., Silva, P.J., Prather, K.A., Relative Sensitivity Factors for Alkali Metal and Ammonium Cations in Single-Particle Aerosol Time-of-Flight Mass Spectra, *Anal. Chem.* 72:416, DOI: 10.1021/ac990434g, **2000**.
- Gross, D.S.,** Schmitt, A.M., Shafer, M.M., Rudolph, T.M., Schauer, J.J., Olson, M.L., Krabbenhoft, D.P., The Effects of Particle Matrix On Single-Particle Mass Spectra Of Mercury And Metal Containing Particles., *22nd Annual AAAR Conference, Anaheim, CA, 117 (5PB9), 2003*.
- Gross, D.S.,** Gälli, M.E., Kalberer, M., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Alfarra, M.R., Duplissy, J., Gaeggeler, K., Gascho, A., Metzger, A., Baltensperger, U., Real time measurement of oligomeric species in secondary organic aerosol with the aerosol time-of-flight mass spectrometer, *Anal. Chem.* 78:2130, **2006**.
- Guenther, A.,** Monson, R.K., Fall, R., Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.* 96:10799, **1991**.
- Guenther, A.,** Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.* 100(D5): 8873, **1995**.

- Guenther, A.**, Baugh, W., Davis, K., Hampton, G., Harley, P., Klinger, L., Vierling, L., Zimmermann, P., Isoprene fluxes measured by enclosure, relaxed eddy accumulation, surface layer gradient, mixed layer gradient, and mixed layer mass balance techniques, *J. Geophys. Res.* 101(D13):18555, **1996**.
- Guenther, A.**, Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.* 6:3181, **2006**.
- Guilhaus, M.**, Mlynski, V., Selby, D., Perfect timing: time of flight mass spectrometry, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 11:951, **1997**.
- Hamilton, J.F.**, Webb, P.J., Lewis, A.C., Hopkins, J.R., Smith, S., Davy, P., Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, *Atmos. Chem. Phys.* 4:1279, **2004**.
- Hamilton, J.F.**, Webb, P.J., Lewis, A.C., Reviejo, M.M., Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals, *Atmos. Environ.* 39:7263, **2005**.
- Hamilton, J.F.**, Lewis, A.C., Reynolds, J., Carpenter, L.J., Lubben, A., Investigating the composition of organic aerosol resulting from cyclohexene ozonolysis: low molecular weight and heterogeneous reaction products, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6:6369, **2006**.
- Handbook of Chemistry and Physics**, Lide, D.R., CRC Press Inc, 86th Revised edition, CRC Handbook of Chemistry & Physics, **2005**.
- Hartz, K.E.H.**, Rosenorn, T., Ferchak, S.R., Raymond, T.M., Bilde, M., Donahue, N.M., Pandis, S.N., Cloud condensation nuclei activation of monoterpene and sesquiterpene secondary organic aerosol, *J. Geophys. Res.* 110(D14208), **2005**.
- Hatakeyama, S.**, Tanonaka, T., Weng, J.-H., Bandow, H., Takagi, H., Akimoto, H., Ozone-cyclohexene reaction in air: quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 19:935, **1985**.
- Havers, N.**, Burba, P., Lambert, J., Klockow, D., Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.* 29:45, **1998**.
- Hayen, H.**, Karst, U., Strategies for the liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of non-polar compounds, *J. Chromatogr. A* 1000:549, **2003**.
- Hazardous Substances Data Bank** (National Institute of Health, Washington DC), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- Heald, C.L.**, Jacob, D.J., Park, R.J., Russel, L.M., Huebert, B.J., Seinfeld, J.H., Liao, H., Weber, R.J., A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *Geophys. Res. Lett.* 32(L18809), DOI: 10.1029/2005GL02383, **2005**.
- Heald, C.L.**, Jacob, D.J., Turquety, S., Hudman, R.C., Weber, R.J., Sullivan, A.P., Peltier, R.E., Atlas, E.L., de Gouw, J.A., Warneke, C., Holloway, J.S., Neuman, J.A., F. Flocke, M., Seinfeld, J.H., Concentration and sources of organic carbon aerosols in the free troposphere over North America, *J. Geophys. Res.* 111(D23), D23S47, DOI:10.1029/2006JD007705, **2006**.
- Heaton, K.**, Dreyfus, M.A., Wang, S., Johnston, M.V., Oligomers in the Early Stage of Biogenic Secondary Organic Aerosol Formation and Growth, *Environ. Sci. Technol.* 41:6129, **2007**.
- Heinen, H.J.**, On ion formation in laser desorption mass spectrometry with LAMMA, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 38:309, **1981**.
- Hellén, H.**, Dommen, J., Metzger, A., Gascho, A., Duplissy, J., Tritscher, T., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry for Online Analysis of Secondary Organic Aerosols, *Environ. Sci. Technol.* 42:7347, DOI:10.1021/es801279m, **2008**.
- Henze, D.K.**, Seinfeld, J.H., Ng, N.L., Kroll, J.H., Fu, T.-M., Jacob, D.J., Heald, C.L., Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.* 8:2405, **2008**.
- Hersey, S.P.**, Sorooshian, A., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Aerosol hygroscopicity in the marine atmosphere: a closure study using high-resolution, size-resolved AMS and multiple-RH DASH-SP data, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:16789, **2008**.
- Hering, S.V.**, Appel, B.R., Cheng, W., Salaymeh, F., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Cahill, T.A., Eldred, R.A., Surovik, M., Fitz, D., Howes, J.E., Knapp, K.T., Stockburger, L., Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., Zhang, X.-Q., McMurry, P.H., Comparison of Sampling Methods for Carbonaceous Aerosols in Ambient Air, *Aerosol Sci. and Technol.* 12:200, **1990**.
- Hinds, W.C.**, *Aerosol Technology : Properties, behavior and measurement of airborne particles*, Second Edition, Wiley, New York, **1999**.
- Hings, S.S.**, Wrobell, W.C., Cross, E.S., Worsnop, D.R., Davidovits, P., Onasch, T.B., CCN activation experiments with adipic acid: effect of particle phase and adipic acid coatings on soluble and insoluble particles, *Atmos. Chem. Phys.* 8:3735, **2008**.
- Hinz, K.-P.**, Kaufmann, R., Spengler, B., Laser-induced mass analysis of single particles in the airborne state, *Anal. Chem.* 66:2071, **1994**.
- Hinz, K.-P.**, Kaufmann, R., Spengler, B., Simultaneous detection of positive and negative ions from single airborne particles by real-time laser mass spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.* 24:233, **1996**.
- Hinz, K.-P.**, Greweling, M., Drews, F., Spengler, B., Data processing in on-line laser mass spectrometry of inorganic, organic, or biological airborne particles, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 10:648, **1999**.

- Hock**, N., Schneider, J., Borrmann, S., Römpp, A., Moortgat, G., Franze, T., Schauer, C., Pöschl, U., Plass-Dülmer, C., Berresheim, H., Rural continental aerosol properties and processes observed during the Hohenpeissenberg Aerosol Characterization Experiment (HAZE2002), *Atmos. Chem. Phys.* 8:603, **2008**.
- Hoffer**, A., Kiss, G., Blazsó, M., Gelencsér, A., Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water, *Geophys. Res. Lett.* 31(L06115), DOI:10.1029/2003GL018962, **2004**.
- Hoffmann, E., Stroobant V.**, Mass spectrometry, Principles and applications, second edition, John Wiley and Sons, LTD, ISBN:0-471-48566-7, **2002**.
- Hoffmann**, T., Bandur, R., Hoffmann, S., Warscheid, B., On-Line Characterization of Gaseous and Particulate Organic Analytes Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part Atomic Spectroscopy* 57:1635, **2002**.
- Holes**, A., Eusebi, A., Grosjean, D., Allen, D.T., FTIR Analysis of Aerosol Formed in the Photooxidation of 1,3,5 Trimethylbenzene, *Aerosol Sci. and Technol.* 26:516, **1997**.
- Holgate**, S.T., Samet, J.M., Koren, J.M., Maynard, R.L., Academic Press In Air pollution and health, **1999**.
- Holzinger**, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D., Schade, G., Crutzen, P., Biomass Burning as a Source of Formaldehyde, Acetaldehyde, Methanol, Acetone, Acetonitrile, and Hydrogen Cyanide, *Geophys. Res. Lett.* 26:1161, **1999**.
- Horvath**, H., Estimation of the average visibility in central Europe, *Atmos. Environ.* 29:241, **1994**.
- Huang**, M., Zhang, W., Hao, L., Wang, Z., Zhao, W., Gu, X., Guo, X., Liu, X., Long, B., Fang, L., Laser desorption/ionization mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of aromatics, *J. Atmos. Chem.* 58:237, **2007**.
- Huffman**, J.A., Jayne, J.T., Drewnick, F., Aiken, A.C., Onasch, T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 39:1143, DOI:10.1080/02786820500423782, **2005**.
- Hunt**, A.L., Petrucci, G.A., Analysis of ultrafine and organic particles by aerosol mass spectrometry, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21:74, **2002**.
- Iinuma**, Y., Böge, O., Gnauk, T., Herrmann, H., Aerosolchamber study of the α -pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmos. Environ.* 38:761, **2004**.
- Iinuma**, Y., Müller, C., Berndt, T., Böge, O., Claeys, M., Herrmann, H., Evidence for the existence of organosulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 41:6678, **2007**.
- IPCC** (International Panel on Climate Change), Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., Changes in Atmospheric constituents and in radiative forcing. In: Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change); Cambridge University Press: Cambridge, **2007**.
- Israel**, G.W., Friedlander, S.K., High-speed beams of small particles, *J. Colloid Int. Sci.* 24:330, **1967**.
- Izumi**, K., Fukuyama, T., Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x, *Atmos. Environ.* 24A:1433, **1990**.
- Jacob**, D.J., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.* 34:2131, **2000**.
- Jacobson**, M., Hansson, H.-C., Noone, K., Charlson, R., Organic Atmospheric Aerosols: Review and State of the Science, *Rev. In Geophysics* 38:267, **2000**.
- Jakober**, C.A., Charles, M.J., Kleeman, M.J., Green, P.G., LC-MS Analysis of Carbonyl Compounds and Their Occurrence in Diesel Emissions, *Anal. Chem.* 78:5086, DOI: 10.1021/ac060301c, **2006**.
- Jang**, M., Czoschke, N.M., Lee, S., Kamens, R.M., Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reaction, *Science* 298:814, DOI: 10.1126/science.1075798, **2002**.
- Jaoui**, M., Sexton, K.G., Kamens, R., Reaction of α -cedrene with ozone: mechanism, gas and particulate products distribution, *Atmos. Environ.* 38:2709, **2004**.
- Jayne**, J.T., Leard, D.C., Zhang, X.F., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Sci. and Technol.* 33:49, **2000**.
- Jeffries**, H.E., Photochemical air pollution. In Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere ; Singh, H.B., Ed. ;Van Nostrand Reinhold: New York, **1995**.
- Jenkin**, M.E., Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from α - and β -pinene ozonolysis using MCM v3, *Atmos. Chem. Phys.* 4:1741, **2004**.
- Jimenez**, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J., Davidovits, P., Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *J. Geophys. Res.* 108(D7):8425, DOI:10.1029/2001JD001213, **2003**.

- Jimenez, J.L.**, Aerosol Mass Spectrometry Part 2 : Thermal desorption techniques, American association for aerosol research (AAAR), Annual Conference, Atlanta, GA, **2004**.
- Jimenez, J. L.**, <http://cires.colorado.edu/~jjose/ams.html>, **2005**.
- Jochims, H.-W.**, Rühl, E., Baumgärtel, H., Tobita, S., Leach, S., Size effects on dissociation rates of polycyclic aromatic hydrocarbon cations: Laboratory studies and astrophysical implications, *Astrophys. J.* 420:307, **1994**.
- Johnson, D.**, Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene, *Environ. Chem.* 1:150, **2004**.
- Johnson, D.**, Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons, *Environ. Chem.* 2:35, **2005**.
- Johnston, M.V.**, Sampling and Analysis of Individual Particles by Aerosol Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 35:585, **2000**.
- Juuti, S.**, Arey, J., Atkinson, R., Monoterpene emissions rate measurements from a Monterey pine, *J. Geophys. Res.* 95(D6):7515, **1990**.
- Kalberer, M.**, Yu, J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Aerosol Formation in the Cyclohexene-Ozone System, *Environ. Sci. Technol.* 34:4894, **2000**.
- Kalberer, M.**, Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prévôt, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensperger, U., Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science* 303:1659, **2004**.
- Kallio, M.**, Hyötyläinen, T., Lehtonen, M., Jussila, M., Hartonen, K., Shimmo, M., Riekkola, M.-L., Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of urban aerosols, *J. Chromatogr. A* 1019:251, **2003**.
- Kamens, R.**, Jang, M., Chien, C.-J., Leach, K., Aerosol Formation from the Reaction of α -Pinene and Ozone Using a Gas-Phase Kinetics-Aerosol Partitioning Model, *Environ. Sci. Technol.* 33: 1430, DOI: 10.1021/es980725r, **1999**.
- Kanakidou, M.**, Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.* 5:1053, **2005**.
- Kane, D.B.**, Johnston, M.V., Size and composition biases on the detection of individual ultrafine particles by aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 34:4887, **2000**.
- Kane, D.B.**, Öktem, B., Johnston, M.V., Nanoparticle Detection by Aerosol Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.* 34:520, **2001a**.
- Kane, D.B.**, Öktem, B., Johnston, M.V., An Electrostatic Lens for Focusing Charged Particles in a Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 35:990, **2001b**.
- Kaplan, I.R.**, Gordon, R.J., Non-Fossil-Fuel Fine-Particle Organic Carbon Aerosols in Southern California Determined During the Los Angeles Aerosol Characterization and Source Apportionment Study, *Aerosol Sci. and Technol.* 21:343, **1994**.
- Karas, M.**, Krüger, R., Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism, *Chem. Rev.* 103:427, **2003**.
- Kärcher, B.**, Schumann, U., Brinkop, S., Busen, R., Fiebig, M., Flentje, H., Gierens, K., Graf, J., Haag, W., Hendricks, J., Mannstein, H., Marquart, S., Meyer, R., Minikin, A., Petzold, A., Ponater, M., Sausen, R., Schmid, H., Wendling, P., Aigner, M., Frank, P., Geigle, K.-P., Gerlinger, P., Noll, B., Stricker, W., Wahl, C., Schurath, U., Möhler, O., Schaefers, S., Stetzer, O., Schrems, O., Beyerle, G., Immler, F., Kruse, H., Döpelheuer, A., Plohr, M., Schiller, C., Bläsner, M., Krämer, M., Mangold, A., Wollny, A., Borrmann, S., Curtius, J., Henseler, S., Hock, N., Schneider, J., Weimer, S., Arnold, F., Aufmhoff, H., Gollinger, K., Kiendler, A., Stimp, Th., Wilhelm, S., Wohlfrom, K.-H., Timmreck, C., Feichter, J., Lohmann, U., Ström, J., Rother, T., Particles and Cirrus Clouds (PAZI): Overview of results 2000 – 2003, Proceedings of the AAC-Conference, Friedrichshafen, Germany 197, June 30 to July 3, **2003**.
- Kataoka, H.**, Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis, *J. Chromatogr. A* 733:19, **1996**.
- Kaufman, Y.J.**, Tanre D., Effect of variations in supersaturation on the formation of cloud condensation nuclei, *Nature* 369:45, **1994**.
- Kaufman, Y.J.**, Koren I., Smoke and pollution aerosol effect on cloud cover, *Science* 313:655, **2006**.
- Kavouras, I.G.**, Stephanou, E.G., Direct Evidence of Atmospheric Secondary Organic Aerosol Formation in Forest Atmosphere through Heteromolecular Nucleation, *Environ. Sci. Technol.* 36:5083, DOI: 10.1021/es025811c, **2002**.
- Kawamura, K.**, Kasukabe, H., Barrie, L.A., Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmos. Environ.* 30:1709, **1996**.
- Khlystov, A.**, Wyers, G.P., Slanina, J., The steam-jet aerosol collector, *Atmos. Environ.* 29:2229, **1995**.
- Kievit, O.**, Weiss, M., Verheijen, P.J.T., Marijnissen, J.C.M., Scarlett B., The on-line chemical analysis of single particles using aerosol beams and time-of-flight mass spectrometry, *Chemical Engineering Communications* 151:79, **1996**.

- Kiss, G., Tombácz, E., Varga, B., Alsberg, T., Persson, L.,** Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.* 37:3783, **2003**.
- Kleindienst, T.E., Smith, D.F., Li, W., Edney, E.O., Driscoll, D.J., Speer, R.E., Weathers, W.S.,** Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol, *Atmos. Environ.* 33:3669, **1999**.
- Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Jaoui, M.,** Secondary organic carbon and aerosol yields from the irradiations of isoprene and alpha-pinene in the presence of NO_x and SO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 40:3807, **2006**.
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Lee Y.-N., Senum, G.I., Springston, S.R., Jian, W., Berkowitz, C., Hubbe, J., Zaveri, R.A., Brechtel, F.J., Jayne, J., Onasch, T.B., Worsnop, D.,** Aircraft observations of aerosol composition and ageing in New England and Mid-Atlantic States during the summer 2002 New England Air Quality Study field campaign, *J. Geophys. Res.* 112(D9) [Note(s): D09310.1-D09310.18] (1 p.1/2), **2007**.
- Knochenmuss, R., Zenobi, R.,** MALDI Ionization: The Role of In-Plume Processes, *Chem. Rev.* 103:441, **2003**.
- Koch, D., Jacob, D., Tegen, I., Rind, D., Chin, M.,** Tropospheric sulfur simulation and sulfate direct radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model, *J. Geophys. Res.* 104:23799, **1999**.
- Kramp, F., Paulson, S.E.,** The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: formation yields of some toxic products. *Atmos. Environ.* 34:35, **2000**.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H.,** Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.* 42:3593, **2008**.
- Krupa, S.V.,** Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review, *Environ. Pollution* 120:565, **2002**.
- Kückelmann, U., Warscheid, B., Hoffmann, T.,** On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 72:1905, **2000**.
- Kulmala, M., Pirjola, L., Mäkelä, J.M.,** Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* 404:66, doi:10.1038/35003550, **2000**.
- Kulmala, M., Thyphen, V., Kerminen, M., Anttila, T., Laaksonen, A., O'Dowd, C.D.,** Organic aerosol formation via sulphate cluster activation, *J. Geophys. Res.* 109(D04205), DOI:10.1029/2003JD003961, **2004a**.
- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K.E.J., Riipinen, I., Dal Maso, M., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Hörrak, U., Vana, M., Tammet, H.,** Initial steps of aerosol growth, *Atmos. Chem. Phys.* 4:2553, **2004b**.
- LaFranchi, B.W., Zahardis, J., Petrucci, G.A.,** Photoelectron resonance capture ionization mass spectrometry: A soft ionization source for mass spectrometry of particle-phase organic compounds, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 18:2517, **2004**.
- Lanz, V.A., Alfara, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prévôt, A.S.H.,** Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.* 7:1503, **2007**.
- Lazar, A.C., Reilly, P.T.A., Whitten, W.B., Ramsey, J.M.,** Real-time surface analysis of individual airborne environmental particles, *Environ. Sci. and Technol.* 33:3993, **1999**.
- Lazar, A.C., Reilly, P.T.A., Whitten, W.B., Ramsey, J.M.,** Laser Desorption/In Situ Chemical Ionization Aerosol Mass Spectrometry for Monitoring Tributyl Phosphate on the Surface of Environmental Particles, *Anal. Chem.* 72:2142, **2000**.
- Lee, S.-H., Murphy, D.M., Thompson, D.S., Middlebrook, A.M.,** Chemical components of single particles measured with Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) during the Atlanta SuperSite Project: Focus on organic/sulfate, lead, soot, and mineral particles, *J. Geophys. Res.* 107(D1):4003, DOI:10.1029/2000JD000011, **2002**.
- Lee, D., Park, K., Zachariah, M.R.,** Determination of the Size Distribution of Polydisperse Nanoparticles with Single-Particle Mass Spectrometry: The Role of Ion Kinetic Energy, *Aerosol Sci. and Technol.* 39 :162, DOI: 10.1080/027868290904537, **2005**.
- Lefèvre, R.-A., Ausset, P.,** Recent changings in air pollution in Paris recorded on a statue of Apollo in the Cour Carrée, Louvre Palace, 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Lisbon, **2004**.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H.,** Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, *Science* 298:794, **2002**.
- Liao, H., Adams, P.J., Chung, S.H., Seinfeld, J.H., Mickley, L.J., Jacob, D.J.,** Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model, *J. Geophys. Res.* 108(D1):4001, DOI:10.1029/2001JD001260, **2003**.
- Lias, S.G., Bartmess, J.E., Liebmann, J.F., Holmes, J.L., Levin, R.D., Mallard, W.G.,** Gas phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, Suppl. 1, **1988**.

- Liggio, J., Li, S.M., McLaren, R.,** Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter : identification of acetals and sulfate esters, *Environ. Sci. Technol.* 39:1532, **2005**.
- Liggio, J., Li, S.M., Brook, J.R., Mihele, C.,** Direct polymerization of isoprene and α -pinene on acidic aerosols, *Geophys. Res. Lett.* 34, L05814, **2007**.
- Ligocki, M.P., Pankow, J.F.,** Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 23:75, DOI: 10.1021/es00178a009, **1989**.
- Limbeck, A., Kulmala, M., Puxbaum, H.,** Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.*, 30:1996, DOI:10.1029/2003GL017738, **2003**.
- Lindner, B.;** Seydel, U. *Microbeam Analysis*; Russel, P. E., Ed.; San Francisco, pp 286–292, **1989**.
- Liousse, C., Penner, J., Chuang, C., Walton, J., Eddleman, H., Cachier, H.,** A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.* 101(D14):19411, **1996**.
- Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B., McMurry, P.H.,** Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I.Theory of Particle Motion in Lenses and Nozzle Expansions, *Aerosol Sci. and Technol.* 22:293, **1995a**.
- Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B., McMurry, P.H.,** Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II.Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions, *Aerosol Sci. and Technol.* 22:314, **1995b**.
- Liu, X., Jeffries, H.E., Sexton, K.G.,** Hydroxyl radical and ozone initiated photochemical reactions of 1,3-butadiene. *Atmos. Environ.* 33:3005, **1999**.
- Liu, P.S.K, Deng, R., Smith, K.A, Williams, L.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Moore, K., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Deshler, T.,** Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system : Comparison of model calculations and laboratory measurements for the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 41:721, **2007**.
- Ma X., Lu, Q.L., Brock, S.R., Jacobs, K.M., Yang, P., Hu, X.-H.,** Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm, *Physics in Medicine and Biology* 48:4165, **2003**.
- Mahadevan, R., Lee, D., Sakurai, H., Zachariah, M.R.,** Measurement of Condensed-Phase reaction Kinetics in the Aerosol Phase Using Single Particle Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem.* 106:11083, **2002**.
- Mallina, R.V., Wexler, A.S., Johnston, M.V.,** Particle Growth in High-Speed Particle Beam Inlets, *J. Aerosol Sci.* 28:223, **1997**.
- Mallina, R.V., Wexler, A.S., Rhoads, K.P., Johnston, M.V.,** High Speed Particle Beam Generation: A Dynamic Focusing Mechanism for Selecting Ultrafine Particles, *Aerosol Sci. and Technol.* 33:87, DOI:10.1080/027868200410868, **2000**.
- Mamyurin, B.A., Karataev, V.I., Shmikk, D.V., Zagulin, V.A.** The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution, *Sov. Phys. JETP*, 37:45, **1973**.
- Mamyurin, B.A.,** Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 131:1, **1994**.
- Mansoori, B.A., Johnston, M.V., Wexler, A.S.,** Quantitation of Ionic Species in Single Microdroplets by Online Laser Desorption/Ionization, *Anal. Chem.* 66:3681, DOI: 10.1021/ac00093a023, **1994**.
- Marano, F., Aubier, M., Brochart, P., De Blay, F., Marthan, R., Nemery, B., Nemmar, A., Wallaert, B.,** Impacts des particules atmosphériques sur la santé : Aspects toxicologiques, *Environnement, Risques et Santé* 3:87, **2004**.
- March, R.E.,** An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 32: 351, **1997**.
- Martín-Reviejo, M., Wirtz, K.,** Is Benzene a Precursor for Secondary Organic Aerosol ?, *Environ. Sci. Technol.* 39:1045, DOI:10.1021/es049802a, **2005**.
- McDow, S.R., Huntzicker, J.J.,** Vapor Adsorption Artifact in the Sampling of Organic Aerosol: Face Velocity Effects, *Atmos. Environ.*, 24A:2563, **1990**.
- McKeown, P.J., Johnston, M.V., Murphy, D.M.,** On-Line Single Particle Analysis by Laser Desorption Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 63:2069, **1991**.
- McLafferty, F.W., Turecek, F.,** Interpretation of mass spectra, University of science books : Mill Valley, CA, **1993**.
- Middlebrook, A.M., Thomson, D.S., Murphy, D.M.,** On the purity of laboratory generated sulfuric acid droplets and ambient particles studied by laser mass spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.* 27:293, **1997**.
- Middlebrook, A.M., Murphy, D.M., Thomson, D.,** Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, 103(D13):16475, **1998**.
- Middlebrook, A.M., Murphy, D. M., Lee, S.-H., Thomson, D.S., Prather, K.A., Wenzel, R.J., Liu, D.-Y., Phares, D.J., Rhoads, K.P., Wexler, A.S., Johnston, M.V., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C.,** A comparison of mass spectrometers during the 1999 Atlanta Supersite Project, *J. Geophys. Res.*, 108, DOI:10.1029/2001JD000660, **2003**.
- Mie, G.,** Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. d. Physik* 25:377, **1908**.

- Mircea**, M.A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Charlson, R.J., The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types, *Tellus* 54B, 74–81, **2002**.
- Moffet**, R.C., Prather, K.A., Extending ATOFMS Measurements to Include Refractive Index and Density, *Anal. Chem.*, 77:6535, **2005**.
- Moffet**, R.C., de Foy, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Prather, K.A., Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.* 8:4499, **2008**.
- Möhler**, O., Schnaiter, M., Cotton, R., Cziczo, D., Froyd, K., Gallavardin, S., Schmitt, C., Schneider, J., Ulanowski, Z., The effect of coating layers on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral particles, *Geophys. Res. Abst.* 8:02002, **2006**.
- Morriscal**, B.D., Fergenson, D.P., Prather, K.A., Coupling two-step laser desorption/ionization with aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of individual organic particles, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 9:1068, **1998**.
- Mosier**, A.R., Andre, C.E., Viets, F.G., Jr., Identification of aliphatic amines volatilized from cattle feedyard, *Environ. Sci. Technol.* 7:642, **1973**.
- Mühlberger**, F., Wieser, J., Ulrich, A., Zimmermann, R., Single photon ionization (SPI) via incoherent VUV-Excimer light : robust and compact time-of-flight mass spectrometer for on-line, real-time process gas analysis, *Anal. Chem.* 74:3790, **2002**.
- Mühlberger**, F., Hafner, K., Kaesdorf, S., Ferge, T., Zimmermann, R., Comprehensive on-line characterization of complex gas mixtures by quasi-simultaneous resonance-enhanced multiphoton ionization, vacuum-UV single photon ionization, and electron impact ionization in a time-of-flight mass spectrometer: setup and instrument characterization, *Anal. Chem.* 76:6753, **2004**.
- Murphy**, D., Thomson, D.S., Laser Ionization Mass-Spectroscopy of Single Aerosol-Particles, *Aerosol Sci. and Technol.* 22:237, **1995**.
- Murphy**, D., Thomson, D., Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Negative ion measurements, *J. Geophys. Res.* 102(D5):6353, **1997a**.
- Murphy**, D., Thomson, D., Middlebrook, A., Bromine, Iodine, and Chlorine in Single Aerosol Particles at Cape Grim, *Geophys. Res. Lett.* 24:3197, **1997b**.
- Murphy**, D., Thomson, D., Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Negative ion measurements, *J. Geophys. Res.* 102(D5):6353, **1997c**.
- Murphy**, D., Thomson, D., Mahoney, M.J., In Situ Measurements of Organics, Meteoritic Material, Mercury, and Other Elements in Aerosols at 5 to 19 Kilometers, *Science* 282:1664, **1998a**.
- Murphy**, D., Thomson, D., Middlebrook, A., Schein, M., In situ single-particle characterization at Cape Grim, *J. Geophys. Res.* 103(D13):16485, **1998b**.
- Murphy**, D., Cziczo, D.J., Hudson, P.K., Schein, M.E., Thomson, D., Particle density inferred from simultaneous optical and aerodynamic diameters sorted by composition, *J. Aerosol Sci.* 35:135, **2004**.
- Murphy**, D., Cziczo, D.J., Froyd, K.D., Hudson, P.K., Matthew, B.M., Middlebrook, A.M., Peltier, R.E., Sullivan, A., Thomson, D., Weber, R.J., Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res.* 111(D23S32), DOI:10.1029/2006JD007340, **2006**.
- Murphy**, S.M., Sorooshian, A., Kroll, J.H., Ng, N.L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J.D., Knipping, E., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines, *Atmos. Chem. Phys.* 7:2313, **2007a**.
- Murphy**, D.M., The design of single particle laser mass spectrometers, *Mass Spectrom. Rev.* 26:150, **2007b**.
- Myojo**, T., Takaya, M., Ono-Ogasawara, M., DMA as a Gas Converter from Aerosol to "Argonsol" for Real-Time Chemical Analysis Using ICP-MS, *Aerosol Sci. and Technol.* 36:76, DOI: 10.1080/027868202753339096, **2002**.
- Mysak**, E.R., Wilson, K.R., Jimenez-Cruz, M., Ahmed, M., Baer, T., Synchrotron Radiation Based Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry for Organic Constituent, *Anal. Chem.*, 77:5953, DOI: 10.1021/ac050440e, **2005**.
- Na**, K., Song, C., Cocker III, D.R., Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water, *Atmos. Environ.* 40:1889, **2006**.
- Narukawa**, M., Matsumi, Y., Matsumoto, J., Takahashi, K., Yabushita, A., Sato, K., Imamura, T., Real-Time Analysis of Secondary Organic Aerosol Particles Formed from Cyclohexene Ozonolysis Using a Laser-Ionization Single-Particle Aerosol Mass Spectrometer, *Analytical Sciences* 23:507, **2007**.
- Nash**, D.G., Frank Liu, X., Mysak, E.R., Baer, T., Aerosol particle mass spectrometry with low photon energy laser ionization, *Int. J. Mass Spectrom.* 241:89-97, **2005**.
- Nel**, A.E., MD, PhD; David Diaz-Sanchez, PhD; Ning Li, MD, The role of particulate pollutants in pulmonary inflammation and asthma: evidence for the involvement of organic chemicals and oxidative stress, *current opinion in pulmonary medicine*, 7, 20-26, **2001**.
- Nemmar**, A., Hoet, P.H., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M.F., Vanbilloen, H., Mortelmans, L., Nemery, B., Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans, *Circulation* 105:411, **2002**.

- Neubauer, K.R., Johnston, M.V., Wexler, A.S.,** Chromium speciation in aerosols by rapid single-particle mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 151:77, **1995**.
- Neubauer, K.R., Johnston, M.V., Wexler, A.S.,** On-line analysis of aqueous aerosols by laser desorption ionization, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 163:29, **1997**.
- Ng, N.L.,** Chamber studies of secondary organic aerosol formation, *these*, **2007**.
- Ng, N.L., Kwan, A.J., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye, H.O.T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.,** Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO₃), *Atmos. Chem. Phys. discuss* 8:3163, **2008**.
- Nier, A.O.,** Electron Impact Mass Spectrometry, *Rev. Sci. Instr.* 18:415, **1947**.
- Nilsson, E.D., Kulmala, M.,** The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate, *J. Geophys. Res.* 103:1381, **1998**.
- NIST,** National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry>, **2008**.
- Noble, C.A., Prather, K.A.,** Real-Time Measurement of Correlated Size and Composition Profiles of Individual Atmospheric Aerosol Particles, *Environ. Sci. Technol.* 30:2667, DOI: 10.1021/es950669j, **1996**.
- Noble, C.A., Prather, K.A.,** Real-time single particle mass spectrometry: a historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols, *Mass Spectrom. Rev.* 19:248, **2000**.
- Northway, M.J., Jayne, J.T., Toohey, D.W., Canagaratna, M.R., Trimborn, A., Akiyama, K.I., Shimono, A., Jimenez, J.L., DeCarlo, P.F., Wilson, K.R., Worsnop, D.R.,** Demonstration of a VUV Lamp Photoionization Source for Improved Organic Speciation in an Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 41:828, DOI: 10.1080/02786820701496587, **2007**.
- Novakov, T., Penner, J.E.,** Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations, *Nature* 365:823, **1993**.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J.,** Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environmental Health Perspectives* 113:823, **2005**.
- O'Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J., Putaud, J.-P.,** Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature* 431:676, DOI:10.1038/nature02959, **2004**.
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.,** The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science* 276:96, **1997**.
- Okada, S., Kweon, C.-B., Stetter, J.C., Foster, D.E., Shafer, M.M., Christensen, C.G., Schauer, J.J., Schmitt, A.M., Silverberg, A.M., Gross, D.S.,** Measurement of Trace Metal Composition in Diesel Engine Particulate and Its Potential for Determining Oil Consumption: ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) and ATOFMS (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer) Measurements, 2003 SAE World Congress, Detroit, MI, **2003**.
- Öktem, B., Tolocka, M.P., Johnston, M.V.,** On-line analysis of organic components in fine and ultrafine particles by photoionization aerosol mass spectrometry, *Anal. Chem.* 76:253, **2004**.
- Olivier, J., Bouwman, A.F., Van der Maas, C.W.M., Berdowski, J.J.M., Veldt, C., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J., and Haverlag, J.L.,** Description of EDGAR Version 2.0: a set of emission inventories of greenhouse gases and ozone depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1 degree × 1 degree grid, RIVM Report nr. 771060002 and TNO-MEP Report nr. R96/119, **1996**.
- Onofri F., Gréhan G., Gouesbet G.,** Electromagnetic scattering from a multilayered sphere located in an arbitrary beam, *Appl. Opt.* 34:7113, **1995**.
- Owega S., Evans, G.J., Jervis, R.E., Tsai, J., Fila, M., Tan, P.V.,** Comparison between urban Toronto PM and selected materials: aerosol characterization using laser ablation/ionization mass spectrometry (LAMS), *Environ. Pollution* 120:125, **2002**.
- Paltauf, G., Dyer, P.E.,** Photochemical Processes and Effects in Ablation, *Chem. Rev.* 103:487, **2003**.
- Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R., Seinfeld, J.H.:** Secondary Organic Aerosol Formation and Transport, *Atmos. Environ.* 26:2269, **1992**.
- Park, K., Lee, D., Rai, A., Mukherjee, D., Zachariah, M.R.,** Size-Resolved Kinetic Measurements of Aluminium Nanoparticle Oxidation with Single Particle Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. B* 109:7290, **2005**.
- Paul, W., Steinwedel, H.,** Apparatus for Separating Charged Particles of Different Specific Charges. German Patent 944, 900, 1956; U.S. Patent 2,939,952, **1960**.
- Paul, W., Steinwedel, H.,** A new mass spectrometer without a magnetic field, *Z. Naturforsch.* 8a:448, **1953**.
- Paul, W., Reinhard, H.P., von Zahn, U.,** Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopenfilter, *Zeitschrift für Physik* 152,143, **1958**.
- Pavlyukh, Y., Hübner, W.,** onlinear Mie scattering from spherical particles, *Phys. Rev. B* 70:245434, **2004**.
- Pawar, K., Agarwal, M.D., Dubey B.,** Leaf optical characteristics of *Achyranthus aspera* L. Growing along Agra-Bombay road, Indore (MP), *Comp. Physiol. Ecol.* 16:56, **1991**.

- Penner, J.E.,** Quaas, J., Storelvmo, T., Takemura, T., Boucher, O., Guo, H., Kirkevåg, A., Kristjánsson, J.E., Seland, Ø., Model intercomparison of indirect aerosol effects, *Atmos. Chem. Phys.* 6:3391, **2006**.
- Petrucci, G.A.,** Farnsworth, P.B., Cavalli, P., Omenetto, N., A Differentially Pumped Particle Inlet for Sampling of Atmospheric Aerosols into a Time-of-Flight Mass Spectrometer: Optical Characterization of the Particle Beam, *Aerosol Sci. and Technol.* 33:105, **2000**.
- Phares, D.J.,** Rhoads, K.P., Wexler, A.S., Kane, D.B., Johnston, M.V., Application of the ART-2a Algorithm to Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometry of Particle Standards, *Anal. Chem.* 73:2338, **2001**.
- Phares, D.J.,** Rhoads, K.P., Wexler, A.S., Performance of a Single Ultrafine Particle Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 36:583, DOI:10.1080/02786820252883829, **2002**.
- Phares, D.J.,** Rhoads, K.P., Johnston, M.V., Wexler, A., Size-resolved ultrafine particle composition analysis 2. Houston, *J. Geophys. Res.* 108(D7):8420, DOI:10.1029/2001JD001212, **2003**.
- Phipps, C.,** Laser Ablation and its Applications, Springer Series in Optical Sciences, ISBN : 0-387-30452-5, **2007**.
- Pierce, J.R.,** Chen, K., Adams, P.J., Contribution of primary carbonaceous aerosol to cloud condensation nuclei: processes and uncertainties evaluated with a global aerosol microphysics model, *Atmos. Chem. Phys.* 7:5447, **2007**.
- Pio, C.A.,** Alves, C.A., Duarte, A.C., Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area, *Atmos. Environ.* 35:389, **2001**.
- Pitts, J.N.,** Grosjean, D., Vancauwenberghe, K., Schmid, J.P., Fitz, D.R., Photo oxidation of aliphatic-amines under simulated atmospheric conditions – formation of nitrosamines, nitramines, amides, and photo-chemical oxidant, *Environ. Sci. Technol.* 12:946, **1978**.
- Pope, C.A.III,** Averse effects of air pollutants in a non-smoking population, *Toxicology* 111:149, **1996**.
- Prather, K.A.,** Nordmeyer, T., Salt, K., Real-Time Characterization of Individual Aerosol-Particles Using Time-of-Flight Mass-Spectrometry, *Anal. Chem.* 66:1403, **1994**.
- Raes, F.,** Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.* 34:4215, **2000**.
- Ramanathan, V.,** Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., Aerosols, climate and the hydrological cycle, *Science* 294:2119, **2001**.
- Ramanathan, V.,** Chung, C., Kim, D., Bettge, T., Buja, L., Kiehl, J.T., Washington, W.M., Fu, Q., Sikka, D.R., Wild, M., Atmospheric brown clouds : Impacts on South Asian climate hydrological cycle, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102:5326, **2005**.
- Rao, N.P.,** Navascues, J., Fernandez de la Mora, J., Aerodynamic Focusing of Particles in Viscous Jets, *J. Aerosol Sci.* 24:879, **1993**.
- Ravishankara, A.R.,** Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, *Science* 276:1058, DOI:10.1126/science.276.5315.1058, **1997**.
- Ray, A.K.,** Souyri, A., Davis, E.J., Allen, T.M., Precision of light scattering techniques for measuring optical parameters of microspheres, *Appl. Opt.* 30:3974, **1991**.
- Reents, W.D.,** Downey, S.W., Emerson, A.B., Mujsce, A.M., Muller, A.J., Siconolfi, D.J., Sinclair, J.D., Swanson, A.G., Real-Time compositional analysis of submicrometre particles, *Plasma Sources Sci. Technol.* 3:369, **1994**.
- Reents, W.D.,** Downey, S.W., Emerson, A.B., Mujsce, A.M., Muller, A.J., Siconolfi, D.J., Sinclair, J.D., Swanson, A.G., Single Particle Characterization by Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.* 23:263, **1995**.
- Reents, W.D.,** Ge, Z., Simultaneous elemental composition and size distributions of submicron particles in real time using laser atomization/ionization mass spectrometry, *Aerosol Sci. and Technol.* 33:122, **2000**.
- Reents, W.D.,** Schabel, M.J., Measurement of Individual Particle Atomic Composition by Aerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 73:5403, **2001**.
- Reff, A.,** Turpin, B.J., Offenberg, J.H., Weisel, C.P., Zhang, J., Morandi, M., Stock, T., Colome, S., Winer, A., A functional group characterization of organic PM_{2.5} exposure: Results from the RIOPA study, *Atmos. Environ.* 41:4585, **2007**.
- Reilly, P.T.A.,** Gieray, R.A., Yang, M., Whitten, W.B., Ramsey, J.M., Tandem mass spectrometry of individual airborne microparticles, *Anal. Chem.*, 69:36, **1997**.
- Reilly, P.T.A.,** Rainer, A., Gieray, R.A., Whitten, W.B., Ramsey, J.M., Real-Time Characterization of the Organic Composition and Size of Individual Diesel Engine Smoke Particles, *Environ. Sci Technol.* 32:2672, DOI: 10.1021/es980135t, **1998**.
- Reilly, P.T.A.,** Lazar, A.C., Gieray, R.A., Whitten, W.B., Ramsey, J.M., The Elucidation of Charge-Transfer-Induced Matrix Effects in Environmental Aerosols Via Real-Time Aerosol Mass Spectral Analysis of Individual Airborne Particles, *Aerosol Sci. and Technol.* 33:135, **2000**.
- Reiss, H.,** Koper, G.J.M., The Kelvin Relation: Stability, Fluctuation, and Factors Involved in Measurement, *J. Phys. Chem.* 99:7837, DOI: 10.1021/j100019a074, **1995**.
- Renoux, A.,** Boulaud, D., Les aérosols : physique et métrologie, Edition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, **1998**.

Resonance Ltd Canada, http://resonance.on.ca/F_Powered_Lamps.html, **2005**.

Ro, C.-U., Musselman, I.H., Linton, R.W., Molecular speciation of microparticles: application of pattern recognition techniques to laser microprobe mass spectrometric data, *Analytica Chimica Acta* 243:139, **1991**.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, *Environ. Sci. Technol.* 27:2700, DOI: 10.1021/es00049a008, **1993**.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces, *Environ. Sci. Technol.* 32:13, DOI: 10.1021/es960930b, **1998**.

Rudell, B., Sandström, T., Hammarström, U., Ledin, M.-L., Hörstedt, P., Stjernberg, N., Evaluation of an exposure setup for studying effects of diesel exhaust in humans, *International archives of occupational and environmental health* 66:77, **1994**.

Rudich, Y., Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles, *Chem. Rev.* 103:5097, DOI: 10.1021/cr020508f, **2003**.

Rudich, Y., Donahue, N.M., Mentel, T.F., Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies, *Annual Rev. of Phys. Chem.* 58:321, **2007**.

Russell, S. C., Czerwieniec, G. A., Lebrilla, C. B., Tobias, H. J., Ferguson, D. P., Steele, P. T., Pitesky, M. E., Horn, J. M., Srivastava, A., Frank, M. and Gard, E. E., 2004, Toward Understanding the Ionization of Biomarkers from Micrometer Particles by Bio-Aerosol Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 15:900, **2004**.

Russell, S.C., Czerwieniec, G.A., Lebrilla, C.B., Steele, P.T., Riot, V., Coffee, K.R., Frank, M., Gard, E.E., Achieving High Detection Sensitivity (14 zmol) of Biomolecular Ions in Bioaerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 77:4734, **2005**.

Sadezky, A., Chaimbault, P., Mellouki, A., Römpf, A., Winterhalter, R., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 6:5629, **2006**.

Sage, A.M., Weitkamp, E.A., Robinson, A.L., Donahue, N.M., Evolving mass spectra of the oxidized component of organic aerosol: results from aerosol mass spectrometer analyses of aged diesel emissions, *Atmos. Chem. Phys.* 8:1139, **2008**.

Salma, I., Ocskay, R., Chi, X., Maenhaut, W., Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances

in a continental urban atmospheric environment, *Atmos. Environ.* 41:4106, **2007**.

Salt, K., Noble, C.A., Prather, K.A., Aerodynamic Particle Sizing Versus Light Scattering Intensity Measurement as Methods for Real Time Particle Sizing Coupled with Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 68:230, **1996**.

Samburova, V., Zenobi, R., Kalberer, M., Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.* 5:2163, **2005**.

Samet, J.M., M.D., Dominici, F., Ph.D., Curriero, F.C., Ph.D., Ivan Coursac, M.S., Zeger, S.L., Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987–1994, *New England Journal of Medicine* 343:1742, **2000**.

Saxena, P., Andrews, E., Musarra, S., Southeastern aerosol and visibility study (SEAVS) : Concentration and composition of atmospheric aerosols at Look Rock, Tennessee, Palo Alto, California, **1998**.

Schade, G.W., Crutzen, P.J.J., Emissions of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N₂O and HCN, *J. Atmos. Chem.* 22:319, **1995**.

Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.* 30:3837, **1996**.

Schauer, J.J., Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Source Reconciliation of Atmospheric Gas-Phase and Particle-Phase Pollutants during a Severe Photochemical Smog Episode, *Environ. Sci. Technol.* 36:3806, DOI: 10.1021/es011458j, **2002**.

Schauer, J.J., Mader, B.T., DeMinter, J.T., Heidemann, G., Bae, M.S., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Cary, R.A., Smith, D., Huebert, B.J., Bertram, T., Howell, S., Kline, J.T., Quinn, P., Bates, T., Turpin, B., Lim, H.J., Yu, J.Z., Yang, H., Keywood, M.D., ACE-Asia Intercomparison of a Thermal-Optical Method for the Determination of Particle-Phase Organic and Elemental Carbon, *Environ. Sci. Technol.* 37:993, DOI: 10.1021/es020622f, **2003**.

Schneider, J., Borrmann, S., Wollny, A.G., Bläsner, M., Mihalopoulos, N., Oikonomou, K., Sciare, J., Teller, A., Levin, Z., Worsnop, D.R., Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001), *Atmos. Chem. Phys.* 4:65, **2004**.

Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M.O., Kirchner, U., Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:37, **2006**.

Schoolcraft, T.A., Constable, G.S., Zhigilei, L.V., Garrison, B.J., Molecular Dynamics Simulation of the Laser Disintegration of Aerosol Particles, *Anal. Chem.* 72:5143, DOI: 10.1021/ac0007635, **2000**.

- Schrader, W.**, Geiger, J., Godejohann, M., Warscheid, B., Hoffmann, T., An Analytical Approach for a Comprehensive Study of Organic Aerosols, *Ang. Chemie Int. Ed.* 40:3998-4001, **2001**.
- Schreiner, J.**, Voigt, C., Mauersburger, K., McMurry, P.H., Ziemann, P., Aerodynamic Lens System for Producing Particle Beams at Stratospheric Pressures, *Aerosol Sci. and Technol.* 29:50, **1998**.
- Schreiner, J.**, Schild, U., Voigt, C., Mauersberger, K., Focusing of Aerosols into a Particle Beam at Pressures from 10 to 150 torr, *Aerosol Sci. and Technol.* 31:373, **1999**.
- Schreiner, J.**, Voigt, C., Zink, P., Kohlmann, A., Knopf, D., Weisser, C., Budz, P., Mauersberger, K., A Mass Spectrometer System for Analysis of Polar Stratospheric Aerosols, *Rev. Sci. Instr.* 73:446, **2002**.
- Seinfeld, J.H.**, Pandis, S.N., Atmospheric Chemistry and Physics : From air pollution to climate change, Second Edition, John Wiley and Sons Publishers, Wiley-Interscience, **2006**.
- Shimmo, M.**, Anttila, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Paatero, J., Kulmala, M., Riekkola, M.-L., Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry, *J.Chromatogr. A* 1022:151, **2004**.
- Shu, J.**, Wilson, K.R., Arrowsmith, A.N., Ahmed, M., Leone, S.R., Light Scattering of Ultrafine Silica Particles by VUV Synchrotron Radiation, *Nanoletters* 5:1009, DOI: 10.1021/nl050315i, **2005**.
- Shu, J.**, Wilson, K.R., Ahmed, M., Leone, S.R., Coupling a versatile aerosol apparatus to a synchrotron : Vacuum ultraviolet light scattering, photoelectron imaging, and fragment free mass spectrometry, *Rev. Sci. Instr.* 77:043106, **2006a**.
- Shu, J.**, Wilson, K.R., Ahmed, M., Leone, S.R., Elastic light scattering from nanoparticles by monochromatic vacuum-ultraviolet radiation, *J. Chem. Phys.* 124:034707, DOI:10.1063/1.2159485, **2006b**.
- Shu, J.**; Gao, S., Li, Y., A VUV Photoionization Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with a RF-Powered VUV Lamp for Laboratory-Based Organic Aerosol Measurements, *Aerosol Sci. and Technol.* 42:110, DOI: 10.1080/02786820701787977, **2008**.
- Silva, P.J.**, Prather, K.A., On-Line Characterization of Individual Particles from Automobile Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 31:3074, **1997**.
- Silva, P.J.**, Prather, K.A., Interpretation of Mass Spectra from Organic Compounds in Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 72:3553, **2000**.
- Silva, P.J.**, Carlin, R.A., Prather, K.A., Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California, *Atmos. Environ.* 34:1811, **2000**.
- Sinha, M.P.**, Giffin, C.E., Norris, D.D., Estes, T.J., Vilker, V.L., Friedlander, S.K., Particle Analysis by Mass-Spectrometry, *J. Colloid Int. Sci.* 87:140, **1982**.
- Sinha, M.P.**, Laser-induced volatilization and ionization of microparticles, *Rev. Sci. Instr.* 55:886, **1984**.
- Smith, K.E.C.**, Jones, K.C., Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation, *Sci. Total Env.* 246:207, **2000**.
- Sorooshian, A.**, Murphy, S.M., Hersey, S., Gates, H., Padro, L.T., Nenes, A., Brechtel, F.J., Jonsson, H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Comprehensive airborne characterization of aerosol from a major bovine source, *Atmos. Chem. Phys.* 8:5489, **2008**.
- Spengler, B.**, Hinz, K.-P., Kaufmann, R., Greweling, M., Trimborn, A., Drews, F., *Advances in Mass Spectrometry*, Karjalainen, E.J., Hesso, A.E., Jalonen, J.E., Karjalainen, U.P., Eds., Elsevier Science: Amsterdam 14:473-496, **1998**.
- Srivastava, A.**, Pitesky, M.E., Steele, P.T., Tobias, H.J., Fergenson, D.P., Horn, J.M., Russell, D.H., Czerwieniec, G.A., Lebrilla, C.B., Gard, E.E., Frank, M., Comprehensive Assignment of Mass Spectral Signatures from Individual Bacillus atrophaeus Spores in Matrix-Free Laser Desorption/Ionization Bioaerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 77:3315, **2005**.
- Steele, P.T.**, Tobias, H.J., Fergenson, D.P., Pitesky, M.E., Horn, J.M., Czerwieniec, G.A., Russell, S.C., Lebrilla, C.B., Gard, E.E., Frank, M., Laser Power Dependence of Mass Spectral Signatures from Individual Bacterial Spores in Bioaerosol Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 75:5480, **2003**.
- Steele, P.T.**, Srivastava, A., Pitesky, M.E., Fergenson, D.P., Tobias, H.J., Gard, E.E., Frank, M., Desorption/Ionization Fluence Thresholds and Improved Mass Spectral Consistency Measured Using a Flattop Laser Profile in the Bioaerosol Mass Spectrometry of Single Bacillus Endospores, *Anal. Chem.* 77:7448, **2005**.
- Stowers, M.A.**, van Wuijckhuijse, A.L., Marijnissen, J.C.M., Kientz, Ch.E., Ciach, T., Fluorescence pre-selection of bioaerosol for single particle mass spectrometry, *Appl. Opt.* 45:8531, **2006**.
- Su, Y.**, Sipin, M.F., Furutani, H., Prather, K.A., Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency, *Anal. Chem.* 76:712, DOI: 10.1021/ac034797z, **2004**.
- Sullivan, R.C.**, Prather, K.A., Recent Advances in Our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation, *Anal. Chem.* 77:3861, **2005**.
- Sullivan, R.C.**, Guazzotti, S.A., Sodeman, D.A., Prather, K.A., Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust, *Atmos. Chem. Phys.* 7:1213, **2007**.

- Surratt, J.D.**, Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, *J. Phys. Chem. A* 110:9665, **2006**.
- Surratt, J.D.**, Kroll, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N.L., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 41:517, **2007a**.
- Surratt, J.D.**, Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Seinfeld, J.H., Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, *Environ. Sci. Technol.* 41:5363, **2007b**.
- Svane, M.**, Hagstrom, M., Pettersson, J.B.C., Chemical Analysis of Individual Alkali-Containing Aerosol Particles: Design and Performance of a Surface Ionization Particle Beam Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 38:655, **2004**.
- Sykes, D.C.**, Woods, E., III, Smith, G.D., Baer, T., Miller, R.E., Thermal Vaporization-Vacuum Ultraviolet Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Single Aerosol Particles, *Anal. Chem.* 74:2048, **2002**.
- Szmigielski, R.**, Surratt, J.D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Sorooshian, A., Seinfeld, J.H., Claeys, M., Characterization of 2- methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 42:101, **2007**.
- Tagliavini, E.**, Moretti, F., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Maenhaut, W., Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign, *Atmos. Chem. Phys.* 6:1003, **2006**.
- Takats, Z.**, Wiseman, J.M., Gologan, B., Cooks, R.G., Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization, *Science* 306:471, **2004**.
- Tan, P.V.**, Malpica, O., Evans, G., Owega, S., Fila, M.S., Chemically-assigned classification of aerosol mass spectra, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13:826, **2002**.
- Temime, B.**, Healy, R.M., Wenger, J.C., A Denuder-Filter Sampling Technique for the Detection of Gas and Particle Phase Carbonyl Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 41:6514, **2007**.
- Thomson, D.S.**, Murphy, D.M., Laser-induced ion formation thresholds of aerosol particles in vacuum, *Appl. Opt.* 32:6818, **1993**.
- Thomson, D.S.**, Middlebrook, A.M., Murphy, D.M., Thresholds for laser-induced ion formation from aerosols in a vacuum using ultraviolet and vacuum-ultraviolet laser wavelengths, *Aerosol Sci. and Technol.* 26:544, **1997**.
- Tingey, D.T.**, Manning, M., Grothaus, L.C., Burns, W.F., Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine, *Plant Physiol.* 65:797, **1980**.
- Tobias, H.J., Ziemann, P.J.**, Compound identification in organic aerosols using temperature-programmed thermal desorption particle beam mass spectrometry, *Anal. Chem.* 71:3428, **1999**.
- Tobias, H.J.**, Docherty, K.S., Beving, D.E., Ziemann, P.J., Use a thermal desorption particle beam mass spectrometer for studies of secondary organic aerosol formation, *Combined US/German Ozone/Fine Particle Science and Environmental Chamber Workshop*, Riverside, CA, 4-6 october, **1999**.
- Tobias, H.J.**, Kooiman, P.M., Docherty, K.S., Ziemann, P.J., Real-Time Chemical Analysis of Organic Aerosols Using a Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. and Technol.* 33:170, **2000**.
- Tobias, H.J., et Ziemann, P.J.**, Thermal Desorption Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O₃ in the Presence of Alcohols and Carboxylic Acids, *Environ. Sci. Technol.* 34:2105, **2000**.
- Tobias, H.J., Ziemann, P.J.**, Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C13 stabilized Criegee intermediate formed from ozonolysis of 1-tetradecene, *J. Phys. Chem. A* 105:6129, **2001**.
- Tobias, H.J.**, Schafer, M.P., Pitesky, M.E., Ferguson, D.P., Horn, J.M., Frank, M., Gard, E.E., Bioaerosol Mass Spectrometry for Rapid Detection of Individual Airborne Mycobacterium tuberculosis H37Ra Particles, *Appl. Environ. Microbiol.* 71:6086, **2005**.
- Tolocka, M.P.**, Jang, M., Ginter, J.M., Cox, F.J., Kamens, R.M., Johnston, M.V., Formation of oligomers in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 38:1428, **2004**.
- Tsigaridis, K.**, Kanakidou, M., Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: A sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.* 3:1849, **2003**.
- Tsigaridis, K.**, Kanakidou, M., Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere, *Atmos. Environ.* 41:4682, **2007**.
- Tuazon, E.C.**, Alvarado, A., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., Products of the gas-phase reactions of 1,3-butadiene with OH and NO₃ radicals, *Environ. Sci. Technol.* 33:3586, **1999**.
- Turco, R.P.**, Zhao, J.-X., Yu, F., A new source of tropospheric aerosols: Ion-ion recombination, *Geophys. Res. Lett.* 25:635, DOI:10.1029/98GL00253, **1998**.
- Turpin, B.J.**, Huntzicker, J.J., Hering, S.V., Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the los angeles basin, *Atmos. Environ.*, 28:3061, **1994**.

- Twomey, S.**, Pollution and the planetary albedo, *Atmos. Environ.* 8:1251, **1974**.
- Universalis**, http://www.universalis.fr/media-encyclopedie/87/V140074A/encyclopedie/Variation_de_l_indice_de_refraction_du_chlorure_de_sodium.htm, **2005**.
- Van Bramer, S.E.**, Johnston, M.V., Tunable, coherent vacuum ultraviolet radiation for photoionization mass spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 46:255, **1992**.
- Van Der Peyl, G.J.Q.**, Haverkamp, J., Kistemaker, P.G., Thermal aspects of laser desorption mass spectrometry, *Int J. Mass spectrom. Ion Phys.* 42:125, **1982**.
- VanReken, T.M.**, Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Cloud condensation nucleus activation properties of biogenic secondary organic aerosol, *J. Geophys. Res.-Atmos.* 110(D07206), DOI:10.1029/2004JD005465, **2005**.
- Van Wuijkuijse, A.L.**, Stowers, M.A., Kleefman, W.A., van Baar, B.L. M., Kientz, Ch.E., Marijnissen, J.C.M., Matrix-assisted laser desorption/ionisation aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of bioaerosols: development of a fast detector for airborne biological pathogens, *J. Aerosol Sci.* 36:677, **2005**.
- Vera, C.C.**, Trimborn, A., Hinz, K.-P., Spengler, B., Initial velocity distributions of ions generated by in-flight laser desorption/ionization of individual polystyrene latex microparticles as studied by the delayed ion extraction method, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 19:133, **2005**.
- Virkkula, A.**, Van Dingenen, R., Raes, F., Hjorth, J., Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, alpha-pinene, and beta-pinene, *J. Geophys. Res. Atmos.* 104:3569, **1999**.
- Vogt, R.**, Kirchner, U., Scheer, V., Hinz, K.P., Trimborn, A., Spengler, B., Identification of diesel exhaust particles at an Autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry, *J. Aerosol Sci.* 34:319, **2003**.
- Voisin, D.**, Smith, J.N., Sakurai, H., McMurry, P.H., Eisele, F.L., Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer for Ultrafine Particle Chemical Composition, *Aerosol Sci. and Technol.* 37:471, **2003**.
- Volkamer, R.**, Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J., Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.* 33(L17811), DOI:10.1029/2006GL026899, **2006**.
- Volkamer, R.**, Ziemann, P., Molina, M.J., Secondary organic aerosol formation from acetylene (C₂H₂): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:14841, **2008**.
- Wang, X.**, Kruis, F.E., McMurry, P.H., Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles, *Aerosol Sci. and Technol.* 39:611, **2005a**.
- Wang, X.**, Gidwani, A., Girshick, S.L., McMurry, P.H., Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: II. Simulation of Particle motion through aerodynamic lenses, *Aerosol Sci. and Technol.* 39:624, **2005b**.
- Wang, X.**, McMurry, P.H., A Design Tool for Aerodynamic Lens Systems, *Aerosol Sci. and Technol.* 40:320, DOI:10.1080/02786820600615063, **2006a**.
- Wang, X.**, McMurry, P.H., An experimental study of nanoparticle focusing with aerodynamic lenses, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:30, **2006b**.
- Wang, S.**, Zordan, C.A., Johnston, M.V., Chemical Characterization of Individual, Airborne Sub-10-nm Particles and Molecules, *Anal. Chem.* 78:1750, DOI: 10.1021/ac052243l, **2006c**.
- Wang, S.**, Johnston, M.V., Airborne nanoparticle characterization with a digital ion trap–reflectron time of flight mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:50, **2006d**.
- Wang, Z.**, Hao, L., Ao, L., Zhou, L., Guo, X., Zhao, W., Fang, L., Zhang, W., Real-time detection of individual secondary organic aerosol particle from photooxidation of toluene using aerosol time of flight mass spectrometer, *Science in China: Series B Chemistry* 49:267, DOI: 10.1007/s11426-006-0267-y, **2006e**.
- Wang, J.**, Lee, Y.-N., Daum, P.H., Jayne, J., Alexander, M.L., Effects of aerosol organics on cloud condensation nucleus (CCN) concentration and first indirect aerosol effect, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8:9783, **2008a**.
- Wang, X.**, site internet personnel, <http://www.me.umn.edu/~wxl/>, **2008b**.
- Watson, J.G.**, Visibility: science and regulation, *Journal of Air and Waste Management Association* 52:628, **2002**.
- Weiss, M.**, Verheijen, P.J.T., Marijnissen, J.C.M., Scarlett, B., On the performance of an on-line time-of-flight mass spectrometer for aerosols, *J. Aerosol Sci.* 28:159, **1997**.
- Weitkamp, E.A.**, Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.* 41:6969, **2007**.
- Wenzel, R.J.**, Prather, K.A., Improvements in ion signal reproducibility obtained using a homogeneous laser beam for on-line laser desorption/ionization of single particles, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 18:1525, **2004**.
- Westerholm, R.**, Li, H., Almen, J., Estimation of 5 aliphatic amine emissions in automobile exhausts, *Chemosphere* 27:1381, **1993**.
- Wiley, W.C.**, McLaren, I.H., Time-of-Flight mass spectrometer with improved resolution, *Rev. Sci. Instr.* 26:1150, **1955**.

- Willecke, K., Liu, B.Y.H.**, Single particle optical counter : Principle and application. In : Liu B.Y.H., *Fine particle*. Academic Press, New York, 698-725, **1976**.
- Williams, P.I., Crosier, J., Bower, K.N., Alfara, R., Allan, J.D., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Coe, H.**, Submicron aerosol composition measurements over the Mid Atlantic using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer on the UK Facility for Airborne Atmospheric Measurements (FAAM) during the ITOP (Intercontinental Transport of Ozone and Precursors) experiment, *Geophys. Res. Abst.* 7:00820, **2005**.
- Winterhalter, R., Neeb, P., Grossmann, D., Kolloff, A., Horie, O., Moortgat, G.**, Products and Mechanism of the Gas Phase Reaction of Ozone with β -Pinene, *J. Atmos. Chem.* 35:165, **2000**.
- Winterhalter, R., Van Dingenen, R., Larsen, B.R., Jensen, N.R., Hjorth, J.**, LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH-radicals, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 3:1, **2003**.
- Woo, J.K., Choi, S.S., Jung, K.-H.**, An electron-impact ionization time-of-flight mass spectrometer using a simple high-voltage square pulse generator, *Rev. Sci Instr.* 62:2125, **1991**.
- Woods, E., Smith, G.D., Dessiaterik, Y., Baer, T., Miller, R.E.**, Quantitative Detection of Aromatic Compounds in Single Aerosol Particle Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 73: 2317, **2001**.
- Woods, E. III, Smith, G.D., Miller, R.E., Baer, T.**, Depth profiling of heterogeneously mixed aerosol particles using single-particle mass spectrometry, *Anal. Chem.* 74:1642, **2002**.
- Wouters, L., Artaxo, P., Van Grieken, R.**, Laser Microprobe Mass Analysis of Individual Antarctic Aerosol Particles, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 38:427, DOI:10.1080/03067319008026946, **1990**.
- Wozniak, A.S., Bauer, J.E., Sleighter, R.L., Dickhut, R.M., Hatcher, P.G.**, Technical Note: Molecular characterization of aerosol-derived water soluble organic carbon using ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.* 8:5099, **2008**.
- Wu, D., Tie, X., Li, C., Ying, Z., Kai-Hon Lau, A., Huang, J., Deng, X., Bi, X.**, An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study, *Atmos. Env.* 39:6568, **2005**.
- Xhoffer, C., Bernard, P., Van Grieken, R.V., Van der Auwera, L.**, Chemical characterization and source apportionment of individual aerosol particles over the North Sea and the English Channel using multivariate techniques, *Environ. Sci. Technol.* 25:1470, **1991**.
- Xhoffer, C., Wouters, L., Van Grieken, R.V.**, Characterization of individual particles in the North Sea surface microlayer and underlying seawater: comparison with atmospheric particles, *Environ. Sci Technol.* 26:2151, **1992**.
- Yadav, R., Saoud, K., Rasouli, F., Hajaligol, M., Fenner, R.**, Study of cigarette smoke aerosol using time of flight mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72:17, **2004**.
- Yang, M., Reilly, P.T.A., Boraas, K.B., Whitten, W.B., Ramsey, J.M.**, Real-Time Chemical Analysis of Aerosol Particles Using an Ion Trap Mass Spectrometer, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 10:347, **1996**.
- You, J., Zhang, W., Zhang, Q., Zhang, L., Yan, C., Zhang, Y.**, Development of a precolumn derivatization method for the determination of free amines in wastewater by high-performance liquid chromatography via fluorescent detection with 9-(2 hydroxyethyl) acridone, *Anal. Chem.* 74:261, **2002**.
- Yu, J., Jeffries, H.E., Sexton, K.G.**, Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes—I. Carbonyl product analyses, *Atmos. Environ.* 31:2261, **1997**.
- Yu, J., Cocker, III D.R., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.**, Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes : gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* 34:207, **1999**.
- Zahardis, J., Petrucci, G.A.**, The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system - a review, *Atmos. Chem. Phys.* 7:1237, **2007**.
- Zahardis, J., Geddes, S., Petrucci, G.A.**, The ozonolysis of primary aliphatic amines in fine particles, *Atmos. Chem. Phys.* 8:1181, **2008**.
- Zelenyuk, A., Imre, D.**, Single Particle Laser Ablation Time-of- Flight Mass Spectrometer: An Introduction to SPLAT, *Aerosol Sci. and Technol.* 39:554, **2005**.
- Zender, C.S., Bian, H., Newman, D.**, Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology, *J. Geophys. Res.* 108(D14): 4416, DOI:10.1029/2002JD002775, **2003**.
- Zhang, X., Smith, K.A., Worsnop, D.R., Jimenez, J., Jayne, J.T., Kolb, C.E.**, A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle, *Aerosol Sci. and Technol.* 36:617, **2002**.
- Zhang, Q.**, Lectures 15 - 17: Atmospheric Aerosols Atmospheric chemistry, CHEM-5151/ATOC-5151, http://cires.colorado.edu/jimenez/AtmChem/CHEM-5151_S05_Aerosols_all.pdf, Spring **2005a**.
- Zhang, Q., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L.**, Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh : insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* 5:3289, **2005b**.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfara, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., de-Carlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P.,**

Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.* 34(L13801), DOI:10.1029/2007GL029979, **2007**.

Zhigilei, L.V., Garrisson, B.J., Computer simulation study of damage and ablation of submicron particles from shortpulse laser irradiation , *Appl. Surf. Sci.*, 127-129:142, **1998**.

Zhigilei, L.V., Yingling, Y.G., Itina, T.E., Schoolcraft, T.A., Garrisson, B.J., Molecular dynamics simulations of matrix-assisted laser desorption-connections to experiment, *Int. J. Mass Spectrom.* 226:85, **2003**.

Zhou, L., Rai, A., Zachariah, M.R., Component and morphology biases on quantifying the composition of nanoparticles using single-particle mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* 258:104, **2006**.

Zimmermann, R., Maguhn, J., Kettrup, A., On-line analysis of combustion aerosols in the state of formation (900-300 °C) at industrial incinerators, *J. Aerosol Sci.* 31(Supplement 1): 622, **2000**.

Zimmermann, R., Ferge, T., Gälli, M., Karlsson, R., Application of single-particle laser desorption/ionization time-of flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 17:851, **2003**.

Zorn, S.R., Drewnick, F., Schott, M., Hoffmann, T., Borrmann, S., Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.* 8:4711, **2008**.